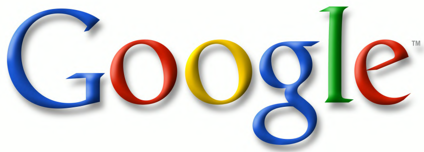
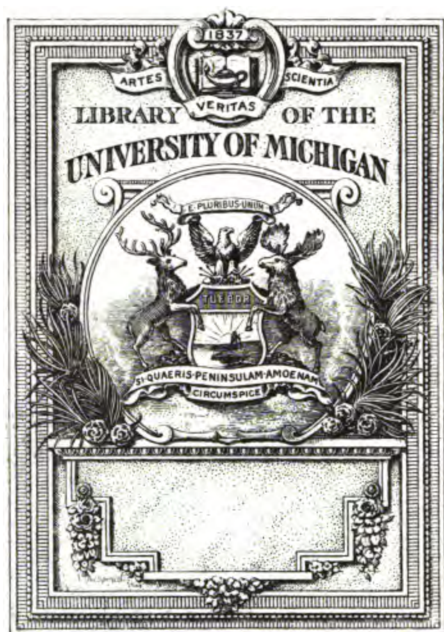



1837
ARTES
SCIENTIA
VERITAS
LIBRARY OF THE
UNIVERSITY OF MICHIGAN
E PLURIBUS UNUM
TUEBOR
SI QUAERIS PENINSULAM AMOENAM
CIRCUMSPICE

LEÇONS

DE CHIMIE

PARIS. — IMPRIMERIE DE CH. LAHURE
Rue de Fleurus 9

SOCIÉTÉ CHIMIQUE DE PARIS

LEÇONS
DE CHIMIE

PROFESSÉES EN 1863

PAR MM.

ADOLPHE WURTZ, A. LAMY, LOUIS GRANDEAU

SUJETS DES LEÇONS :

Sur quelques points de philosophie chimique.
Leçon sur le thallium.
Leçon sur le rubidium et le cæsium.

LIBRAIRIE DE L. HACHETTE ET CIE

PARIS, BOULEVARD SAINT-GERMAIN, 77
LONDRES, 18, KING WILLIAM STREET, STRAND
LEIPZIG, 15, POST STRASSE

1864



SUR QUELQUES POINTS

DE

PHILOSOPHIE CHIMIQUE

LEÇONS PROFESSÉES LES 6 ET 20 MARS 1863

DEVANT LA SOCIÉTÉ CHIMIQUE

PAR M. ADOLPHE WURTZ,

Président de la Société.

I

ÉQUIVALENTS,

POIDS ATOMIQUES ET POIDS MOLÉCULAIRES.

---

§ I.

DÉVELOPPEMENT HISTORIQUE DES NOTIONS ÉQUIVALENT, ATOME, MOLÉCULE.

Les corps se combinent en proportions définies. C'est là une des vérités fondamentales de la chimie. La notion des équivalents, celle des poids atomiques et des poids moléculaires, en sont la conséquence; l'idée d'envisager les combinaisons chimiques comme des molécules formées par une juxtaposition d'atomes en est la représentation théorique. Ces diverses notions se mêlent à tous les faits qui sont du domaine de la chimie et sont au fond de toutes les questions qu'elle agite. Il est donc important d'en rechercher l'origine et le développement, et de faire voir comment, mal définies d'abord et longtemps confondues, elles ont fini par se dégager l'une de l'autre et par revêtir le sens précis qu'on leur attribue aujourd'hui.

Proportions définies. Équivalents. — Ce sont les recherches sur la composition des sels qui ont introduit dans la science la notion des proportions définies. On a reconnu que pour saturer un poids déterminé d'un alcali par un acide d'une concentration donnée, il fallait employer un poids invariable de ce dernier, et que la formation d'un sel neutre avait pour condition un rapport fixe entre les quantités réelles d'alcali et d'acide, le moindre excès de l'un ou de l'autre suffisant pour détruire la *neutralité*.

En 1699, Homberg (1) entreprit sur ce sujet des expériences qui méritent d'être citées. Il trouva que 1 once de sel de tartre (carbonate de potasse) exige pour être saturée :

14 onces du meilleur vinaigre.
2 onces, 3 dragmes d'esprit de sel (acide chlorhydrique).
1 once, 2 dragmes, 36 grains d'eau forte (acide nitrique).
5 dragmes d'acide vitriolique.

Après l'évaporation des liqueurs saturées, l'augmentation du poids de la matière solide a été :

3	dragmes	36	grains	après la saturation	par le vinaigre.
3	—	14	—	—	par l'acide chlorhydrique.
3	—	36	—	—	par l'acide nitrique.
3	—	6	—	—	par l'acide sulfurique.

On voit que ces expériences ont eu pour but la détermination des quantités de différents acides qui sont nécessaires pour saturer un même poids de base. Inexactes dans leurs résultats, elles constituent un essai informe, mais le premier en date, pour la détermination de ce qu'on nomme aujourd'hui les équivalents des acides.

(1) Hermann Kopp, *Geschichte der Chemie*, t. II, p. 355.

Près d'un siècle s'écoula avant que la question de la composition des sels neutres, soulevée par Homberg, reçût une solution satisfaisante. Bergmann et Kirwan y travaillèrent avec un succès médiocre, et, chose remarquable, il était réservé à un des derniers défenseurs de l'alchimie, à Wenzel (1), de résoudre cette question.

L'ouvrage que ce dernier savant fit paraître en 1777, sous le titre de : *Vorlesungen über die chemische Verwandschaft der Kœrper* (Leçons sur l'affinité chimique des corps), étonne encore aujourd'hui par la rigueur des analyses qui y sont décrites et par la justesse des conclusions que l'auteur a su en tirer.

Le point de départ de ses recherches et l'occasion de ses découvertes, a été le phénomène suivant, qui était connu de son temps et qui préoccupait les chimistes.

Lorsqu'on mêle des dissolutions concentrées et neutres de sulfate de potasse et de nitrate de chaux, il se forme, par double décomposition, du sulfate de chaux qui se précipite et du nitrate de potasse qui reste en dissolution. Les deux nouveaux sels sont neutres comme les deux autres, et c'est la permanence de la neutralité qu'il s'agissait d'expliquer.

Cette explication, Wenzel la trouva dans la composition des quatre sels dont il s'agit.

Ayant fait l'analyse du nitrate de chaux, il trouva que 363 parties de ce sel renferment 123 parties de chaux et 240 parties d'acide nitrique. Il chercha ensuite combien il fallait prendre de sulfate de potasse

(1) Charles Frédéric Wenzel naquit à Dresde en 1740 et mourut en 1793 comme directeur des célèbres mines de Freiberg en Saxe. Il fit paraître en 1773 un écrit intitulé : *Introduction à la chimie élevée* (Einleitung zur höheren Chemie) et consacré à la défense des idées alchimiques.

pour que les 123 parties de chaux fussent complétement précipitées par l'acide sulfurique. Or, l'expérience lui apprit que 162,5 parties de chaux neutralisaient 240 parties d'acide sulfurique. Il en concluait que 123 parties de chaux devaient exiger 181,5 parties d'acide sulfurique.

D'autre part il trouva que 240 parties d'acide sulfurique exigeaient pour être neutralisées 290,4 de potasse; 181,5 d'acide sulfurique devaient donc exiger 220 parties de potasse, et pour précipiter complétement la chaux des 363 parties de nitrate de chaux, il fallait prendre 181,5 + 220, c'est-à-dire, 401,5 parties de sulfate de potasse.

304,5 parties de sulfate de chaux renfermant 123 de chaux et 181,5 d'acide sulfurique, s'étant précipitées, Wenzel en tira cette conclusion, que les 240 parties d'acide nitrique primitivement combinées avec 123 parties de chaux, ont dû s'unir, pour former un sel neutre, aux 220 parties de potasse primitivement combinées avec les 181, 5 parties d'acide sulfurique. L'analyse du nitrate de potasse lui prouva que cette conclusion était exacte; car il put constater expérimentalement que 240 parties d'acide nitrique s'unissent à 222 $^{2}/_{3}$ parties de potasse; et ce dernier chiffre diffère fort peu de 220 (1).

Le point important qui découle de ces recherches est celui-ci : lorsqu'on mêle des quantités de nitrate de chaux et de sulfate de potasse, telles que la chaux du

(1) 363 parties de nitrate de chaux renferment 123,9 parties de chaux et 239,1 d'acide nitrique; ces chiffres se confondent presque avec les chiffres 123 et 240 déduits des analyses de Wenzel.

401,5 parties de sulfate de potasse renferment 184,5 parties d'acide sulfurique et 217 de potasse. Wenzel y a trouvé 181,5 d'acide sulfurique et 220 de potasse. La comparaison de ces nombres donne une juste idée de l'exactitude de ses analyses.

premier sel soit neutralisée par l'acide sulfurique du second, la quantité d'acide nitrique abandonnée par la chaux est *précisément nécessaire et suffit exactement* pour neutraliser la potasse abandonnée par l'acide sulfurique.

En d'autres termes, lorsque deux sels neutres se décomposent réciproquement, la neutralité se maintient par cette raison, que les quantités des bases qui neutralisent un poids donné d'un acide, sont aussi neutralisées par un certain poids d'un autre acide.

De là découle l'idée de l'équivalence. En effet, nous avons ici deux acides et deux bases. Les mêmes quantités de chaque base neutralisent successivement un poids donné de chacun des acides et *s'équivalent,* par conséquent, par rapport à chacun d'eux. Si :

123 parties de chaux 222 parties de potasse	neutralisent successivement 240 parties d'acide nitrique,

et sont par conséquent équivalentes par rapport à ce poids d'acide nitrique,

123 parties de chaux 222 parties de potasse	neutralisent aussi 181,5 parties d'acide sulfurique.

et sont équivalentes par rapport à ce poids d'acide sulfurique.

Il suffit donc de déterminer les rapports suivant lesquels deux bases se combinent à un acide pour connaître aussi les rapports suivant lesquels ces bases s'unissent à un autre acide. Dans les expériences mémorables dont il s'agit, il a suffi de déterminer la composition du nitrate de chaux et celle du sulfate de potasse, de rechercher ensuite quelle quantité d'acide sulfurique est nécessaire pour saturer la chaux du ni-

trate, pour connaître aussitôt la quantité d'acide nitrique nécessaire pour saturer la potasse du sulfate : la composition du nitrate de potasse a été prévue par la théorie. Pour 240 d'acide nitrique, il faut 220 de potasse. Tel est le chiffre qu'on pouvait prévoir ; 222,5 est le chiffre expérimental. Ainsi Wenzel, non-seulement a introduit dans la chimie l'idée de l'équivalence, mais, du même coup, il a prévu et indiqué le parti qu'on pouvait en tirer pour le calcul théorique de la composition des sels et le contrôle des analyses.

Des travaux si exacts et si importants furent à peine remarqués par les chimistes de ce temps-là, et tombèrent bientôt dans un profond oubli. L'heure de Wenzel n'était pas venue. Ses contemporains agitaient des idées théoriques d'un ordre plus élevé : tous les esprits étaient remués par la doctrine et les étonnantes découvertes de Lavoisier.

Près de vingt ans s'écoulèrent sans que cette question de la proportionnalité des quantités d'acides ou de bases, saturant un même poids d'une base ou d'un acide, fût traitée de nouveau. Un autre chimiste allemand, Richter de Berlin, y ramena l'attention. Il publia de 1792 à 1794 un ouvrage intitulé *Stœchiométrie ou art de mesurer les éléments chimiques* (1). En outre il fait paraître de 1792 à 1802 un ouvrage périodique sous le titre : *Ueber die neueren Gegenstände in der Chemie* (Sur les nouveaux objets en chimie) et dont le 7me le 8me et le 9me fascicule sont particulièrement dignes d'intérêt. L'auteur observe et explique comme Wenzel, le phénomène de la permanence de la neutra-

(1) *Stœchiometrie oder Messkunst chemischer Elemente*, par Jérémie Benjamin Richter, en 3 vol. Le mot Stœchiométrie est encore usité aujourd'hui en Allemagne pour désigner la partie de la science qui traite des équivalents. Richter mourut à Berlin en 1807.

lité après les décompositions réciproques des sels neutres. Il détermine la capacité de saturation relative des acides et des bases. Il remarque que, lorsqu'un métal précipite un autre métal de la solution d'un sel neutre, la liqueur reste neutre. De ce dernier fait il donne une explication fort juste en faisant voir qu'il existe un rapport constant entre la quantité d'un acide saturant des poids donnés de diverses bases, et la quantité d'oxygène contenue dans ces bases, ou, ce qui revient au même, que les quantités d'oxydes nécessaires pour saturer un même poids d'un acide donné renferment la même quantité d'oxygène.

C'est à Richter qu'on doit les premières tables d'équivalents. Elles sont relatives à la saturation réciproque des acides et des bases et comprennent deux espèces de séries :

Les premières indiquent les quantités de bases qui neutralisent 1,000 parties d'un acide, d'acide sulfurique par exemple.

Les secondes indiquent les quantités d'acides nécessaires pour saturer 1,000 parties d'une base telle que la potasse ou la chaux.

Les chiffres qui forment ces séries sont déduits d'analyses moins exactes que celles de Wenzel, et qui paraissent avoir été corrigées, après coup, en vue de certaines idées théoriques plus erronées que les expériences elles-mêmes (1).

Pourtant Richter reconnut ce fait important que les quantités de bases formant la première espèce de séries sont proportionnelles entre elles, et que la même

(1) Richter admettait que les quantités d'acides neutralisant une même base forment une progression géométrique et que les quantités de bases neutralisant un même acide forment une progression arithmétique.

proportionnalité existe entre les quantités d'acides formant les autres séries; de telle sorte que si l'on connaît les quantités de toutes les bases qui neutralisent un acide A, pour connaître les quantités de bases neutralisant un acide A', il suffit de déterminer, par une seule expérience, le poids de l'une quelconque des bases nécessaire pour former un sel neutre avec cet acide A'; connaissant le poids de cette base il sera facile de calculer les poids de toutes les autres. Ainsi Richter montra que l'on peut déduire théoriquement la composition d'un grand nombre de sels de la composition connue de certains autres sels, conséquence importante du fait de la proportionnalité des quantités d'acides ou de bases déjà établi par Wenzel et que le chimiste de Berlin reconnut dans toute sa généralité.

Une chose lui échappa pourtant, savoir qu'il était inutile de tant multiplier les séries et que toutes eussent pu être fondues en une seule. En effet, après avoir déterminé les quantités des bases nécessaires pour neutraliser 1,000 parties d'acide sulfurique, il eût suffi, au lieu de rechercher les quantités de bases neutralisant 1,000 parties d'un autre acide, de déterminer les quantités des autres acides nécessaires pour saturer la quantité de l'une quelconque des bases neutralisant 1,000 parties d'acide sulfurique. Ces quantités d'acides étaient équivalentes à 1,000 d'acide sulfurique et saturaient précisément les quantités de toutes les bases neutralisant 1,000 parties de cet acide. On voit donc que Richter eût pu construire une seule table d'équivalents de bases et d'acides rapportés à 1000 parties d'acide sulfurique. Fischer a calculé cette table, d'après les indications de Richter, et l'a publiée en 1802 (1).

(1) Hermann Kopp, *Geschichte der Chemie*, t. II, p. 364.

La voici :

Bases.	Nombres de Fischer.	Nombres exacts.	Acides.	Nombres de Fischer.	Nombres exacts.
Alumine........	525	428	Acide sulfurique....	1000	1000
Magnésie........	615	500	— fluorhydrique..	427	500
Ammoniaque...	672	»	— carbonique....	577	550
Chaux..........	793	700	— chlorhydrique .	712	912
Soude	859	775	— oxalique......	755	900
Strontiane.....	1329	1295	— phosphorique..	979	887 (1)
Potasse........	1605	1177	— formique......	988	925
Baryte.........	2222	1912	— succinique....	1209	1224
			— nitrique......	1405	1350
			— acétique......	1480	1275
			— citrique.......	1683	1375
			— tartrique......	1694	1650

On voit que, pour beaucoup de corps, les chiffres de Fischer s'écartent notablement des chiffres théoriques et que, par conséquent, les analyses de Richter dont ils sont déduits n'atteignent pas le degré de précision auquel était parvenu Wenzel. L'incorrection de ces analyses et l'obscurité d'une exposition embarrassée étaient peu faits pour donner à Richter quelque crédit et à ses travaux quelque autorité.

Néanmoins une chose reste établie : Wenzel et après lui Richter ont introduit dans la science la notion des équivalents.

PROPORTIONS MULTIPLES. ATOMES. — L'idée des atomes découle d'une découverte fondamentale qui a été faite

(1) Ce chiffre est la moitié de 1775 qui représente le poids de PhO^5 si 1000 représente celui de SO^3. Mais il est à remarquer que pour *neutraliser* PhO^5, c'est-à-dire pour former PhO^5, 2NaO, HO, il faut deux fois plus de soude que pour neutraliser SO^3. La quantité d'acide phosphorique strictement équivalente à SO^3 est donc $^1/_2$ PhO^5, dans les circonstances où Richter s'était placé.

vers 1804 par Dalton et qui a pour objet un ordre de faits complétement distincts de ceux qui ont été observés par Wenzel et Richter. Ayant étudié la composition du gaz oléfiant et celle du gaz des marais, Dalton reconnut que, pour la même quantité de carbone, le dernier contient exactement le double de la quantité d'hydrogène qui est contenue dans le premier. Il fit des observations analogues concernant la composition de l'oxyde de carbone et de l'acide carbonique et celle des composés oxygénés de l'azote : il trouva la *loi des proportions multiples.*

Voici l'énoncé de cette loi : Lorsque deux corps simples ou composés forment ensemble plusieurs combinaisons, le poids de l'un d'eux étant considéré comme constant, les poids de l'autre varient suivant des rapports très-simples. Ainsi, l'azote forme avec l'oxygène 5 combinaisons ; si l'on en prend des quantités telles que toutes renferment le même poids d'azote, les poids de l'oxygène seront entre eux comme les nombres 1, 2, 3, 4, 5.

En effet,

Le protoxyde d'azote	renferme sur	175	p. d'azote	100	p.	d'oxygène.
Le bioxyde d'azote	—	175	—	200		—
L'acide nitreux	—	175	—	300		—
L'acide hyponitrique	—	175	—	400		—
L'acide nitrique	—	175	—	500		—

Esprit élevé, Dalton ne s'arrêta pas aux faits, mais chercha à en rendre compte par une conception théorique. Reprenant l'idée de Leucippe et le mot d'Épicure, il supposa que les corps étaient formés par de petites particules indivisibles qu'il nomma atomes. A cette notion ancienne et vague il donna un sens précis en admettant, d'une part, que pour chaque

espèce de matière les atomes possèdent un poids invariable, et de l'autre que la combinaison entre diverses espèces de matière résulte de la juxtaposition de leurs atomes. Cette hypothèse fondamentale étant admise, le fait des proportions définies et le fait des proportions multiples trouvent une explication simple et satisfaisante. Les proportions définies suivant lesquelles les corps se combinent représentent les rapports invariables entre les poids des atomes qui se juxtaposent; et si un corps peut se combiner avec un autre en plusieurs proportions, de telles combinaisons multiples ne peuvent s'effectuer que par la juxtaposition de 1, de 2, de 3, de 4, etc. atomes d'un corps à un ou plusieurs atomes d'un autre corps. Il en résulte évidemment que si le poids de ce dernier corps est constant, les poids de l'autre, dans les diverses combinaisons, doivent être des multiples l'un de l'autre.

Comme conséquences immédiates de ces propositions, Dalton admettait que le poids atomique d'un corps composé était formé par la somme des poids atomiques des éléments, et que les proportions définies suivant lesquelles se combinent les corps composés, acides et bases, ne représentent que les rapports invariables de leurs poids atomiques. Ainsi les lois de Wenzel et de Richter n'apparaissaient que comme des cas particuliers d'une loi générale qui régit la composition de tous les corps : l'hypothèse des atomes en tentait l'explication.

Mais ces poids atomiques n'ont pas une valeur absolue : ils ne représentent autre chose que les rapports suivant lesquels les corps se combinent. Il fallait donc choisir une unité comme terme de comparaison. Dalton rapporta tous les poids atomiques à celui de l'hydrogène qu'il posa = 1. Dans son ouvrage intitulé : *New*

system of Chemical Philosophy, et qui parut en 1808, il donna la table suivante :

	Poids atomiques.	Nombres exacts.
Hydrogène. . .	1	1
Azote	5	7
Carbone. . . .	5	6
Oxygène. . . .	7	8
Soufre.	13	16
Magnésie . . .	20	20
Chaux.	23	28
Soude	28	31
Potasse	42	47,1
Strontiane. . .	46	51,8
Baryte.	68	76,5
Fer.	38	28
Zinc.	56	32,6
Cuivre.	56	31,7
Plomb.	95	103,5
Argent.	100	108
Platine.	100	98,7
Mercure	167	100

On voit que pour un certain nombre de corps les nombres de Dalton se rapprochent sensiblement des nombres exacts. Cet accord est encore plus satisfaisant dans une table que donna Wollaston en 1814 (1) et dans laquelle les poids atomiques ou plutôt les équivalents (le mot est de Wollaston) sont rapportés à l'équivalent de l'oxygène = 10.

LOIS DE GAY-LUSSAC. DISTINCTION ENTRE LES ATOMES ET LES ÉQUIVALENTS. — Dans les premières années de ce siècle, la plupart des chimistes reconnaissaient comme vrais le fait des proportions définies et le fait des proportions multiples. Les uns s'en tenaient là,

(1) *Annales de chimie*, t. XC, p. 138.

et employaient de préférence les expressions d'*équivalents* ou de *nombres proportionnels;* les autres, partisans des idées de Dalton, admettaient que les nombres proportionnels représentent les poids relatifs des atomes, et les nommaient *poids atomiques*. Mais équivalents et poids atomiques avaient alors la même valeur : ils représentaient les mêmes rapports. Pour Dalton, on le voit par la table donnée plus haut, l'eau était formée de 1 atome d'hydrogène (1), et de 1 atome d'oxygène (7), comme pour Wollaston, elle était formée de 1 équivalent d'hydrogène, et de 1 équivalent d'oxygène. Au fond les deux mots exprimaient une seule et même chose : la vraie théorie atomique n'était pas née.

Et pourtant à l'époque où écrivait Wollaston, les faits qui devaient amener les chimistes à séparer ces deux notions l'une de l'autre, étaient déjà découverts : Gay-Lussac avait posé, dès 1808, ses lois mémorables sur les volumes des gaz qui se combinent. Après avoir trouvé, en 1805, avec A. de Humboldt, que l'hydrogène et l'oxygène se combinent exactement dans le rapport de 2 volumes du premier gaz et de 1 volume du second, il généralisa cette observation et montra qu'il existe un rapport simple, non-seulement entre les volumes de deux gaz qui se combinent, mais encore entre la somme des volumes de gaz qui entrent en combinaison et le volume qu'occupe la combinaison prise à l'état gazeux. Ainsi,

1) 2 volumes d'hydrogène se combinent avec 1 volume d'oxygène pour former 2 volumes de vapeur d'eau.

2) 2 volumes d'azote sont combinés avec 1 volume d'oxygène dans 2 volumes de protoxyde d'azote.

On voit que dans ces deux cas 3 volumes des gaz qui se combinent, se réduisent à 2 par l'effet de la combinaison. Il y a condensation d'un tiers. Dans l'ammoniaque, il y a condensation à la moitié du

volume primitif; au contraire dans le bioxyde d'azote et dans l'acide chlorhydrique, volumes égaux de deux gaz sont unis sans condensation. En effet :

3) 3 volumes d'hydrogène sont unis à 1 volume d'azote dans 2 volumes de gaz ammoniac.

4) 1 volume d'azote est uni à 1 volume d'oxygène dans 2 volumes de bioxyde d'azote.

5) 1 volume d'hydrogène est uni à 1 volume de chlore dans 2 volumes de gaz chlorhydrique, etc.

La découverte de Gay-Lussac a une portée immense. En premier lieu elle apporta une confirmation éclatante à la loi des proportions définies, qui se trouva ainsi démontrée, non-seulement par la considération des poids, mais encore par celle des volumes. Et, chose digne de remarque, une preuve nouvelle n'était point superflue; car la loi dont il s'agit trouvait encore, à cette époque même, quelques contradicteurs. Berthollet s'est efforcé de démontrer, jusqu'en 1808, que les proportions suivant lesquelles les corps se combinent ne sont pas absolument invariables. Mais sa grande autorité ne put prévaloir contre l'autorité des faits. La thèse contraire fut victorieusement soutenue par Proust.

Mais voici une autre conséquence de la découverte de Gay-Lussac. Si l'on peut admettre, avec Dalton, que les proportions définies suivant lesquelles les corps se combinent représentent les poids de leurs atomes, s'il est constant, d'après Gay-Lussac, que les volumes suivant lesquels les gaz s'unissent, sont entre eux dans des rapports simples et invariables, il est clair que les poids relatifs de ces volumes, c'est-à-dire les densités, doivent représenter les poids relatifs des atomes. Ainsi les poids atomiques des gaz doivent être proportionnels à leurs densités (ou au moins se trouver dans un rapport très-simple avec les densités). Il en résulte que

pour trouver les poids relatifs des atomes des gaz simples, il suffit de déterminer et de comparer leurs densités. C'est là une conséquence immédiate de la loi de Gay-Lussac; et elle est importante à deux points de vue, d'abord en donnant un nouveau moyen pour la détermination ou pour le contrôle des poids atomiques, et puis en conduisant les chimistes à établir une distinction, entre la notion des poids atomiques et celle des équivalents. Jusque-là on les avait confondues. Dorénavant une telle confusion n'était plus possible. Ce point est important et il convient de l'établir clairement.

Nous avons vu que Dalton, ayant pris pour unité le poids atomique de l'hydrogène, adoptait pour le poids atomique de l'oxygène, le nombre 7 (le chiffre exact est 8); qu'il envisageait l'eau comme formée de 1 atome d'hydrogène et de 1 atome d'oxygène. Mais comme l'hydrogène se combine avec l'oxygène dans le rapport de 2 volumes à 1 volume, si l'on admet que les poids atomiques sont proportionnels aux densités, il faut admettre aussi que la combinaison s'accomplit dans le rapport de 2 atomes à 1 atome. En effet, les densités de l'hydrogène et de l'oxygène sont entre elles :: 1 : 16, et non pas :: 1 : 8, comme l'exigerait l'hypothèse atomistique de Dalton sur la composition de l'eau. Si donc 1 est le poids atomique de l'hydrogène, 16 sera celui de l'oxygène; et puisque la combinaison des deux corps s'effectue dans le rapport de 1 : 8 ou de 2 : 16, il en résulte évidemment que l'eau est formée de 2 atomes d'hydrogène et de 1 atome d'oxygène. Cette conséquence est inévitable si l'on admet la proportionnalité entre les poids atomiques et les densités. En ce qui concerne les gaz simples, les chimistes ont été conduits à admettre cette proportionnalité, et à envisager les volumes comme représentant les atomes.

Et cette conclusion a été fortifiée par des considérations tirées des propriétés physiques des gaz. Pris à une distance convenable de leur point de liquéfaction, ils se dilatent ou se compriment sensiblement de la même manière sous l'influence des mêmes variations de température ou de pression.

On a donc admis, et Ampère l'a dit le premier (1), que des volumes égaux de deux gaz renferment le même nombre d'atomes, et que, par conséquent les poids atomiques des gaz simples sont proportionnels à leurs densités. C'est ainsi que les découvertes de Gay-Lussac sont devenues une des bases de la théorie atomique. A cet égard Berzelius s'exprime ainsi (2) : « Si l'on dit *atome* au lieu de *volume* et si l'on considère les corps à l'état solide, au lieu de les prendre à l'état gazeux, on trouve dans la découverte de Gay-Lussac un des arguments les plus directs en faveur de l'hypothèse de Dalton. »

Chose curieuse, ce dernier a combattu, dans le principe, les idées émises par Gay-Lussac, et l'on s'explique cette singulière opposition en se rappelant que Dalton avait admis que, lorsque deux corps ne forment qu'une seule combinaison, celle-ci s'effectue atome par atome. La loi des volumes renversait cette hypothèse qui n'avait d'ailleurs aucune base solide. Cette loi fut bientôt acceptée par tous les chimistes; et parmi ceux qui en tirèrent un parti excellent, au point de vue du développement de la théorie atomique, il faut citer en première ligne Berzelius.

Poids atomiques et notation de Berzelius. — Les travaux considérables du chimiste suédois sur les équivalents et les poids atomiques, datent presque de

(1) La même pensée a été émise par le chimiste italien Avogadro.

(2) *Traité de Chimie*, édition française de 1831, t. IV, p. 532.

la même époque que ceux de Dalton. Pendant qu'il préparait, vers 1807, la première édition de son *Traité de chimie*, il eut occasion de lire l'ouvrage de Richter et le tira de l'oubli. Il ramena l'attention des chimistes sur les lois qui président à la composition des sels.

Richter avait dit que pour un même genre de sels, il existe un rapport constant entre la quantité d'acide et la quantité d'oxygène de la base. Berzelius confirma cette proposition et lui donna une forme plus saisissante en établissant que, pour un même genre de sels, il existe un rapport constant et simple entre la quantité d'oxygène de l'acide et la quantité d'oxygène de la base; ainsi il fit voir que dans les sulfates neutres ce rapport est de 3 : 1, dans les nitrates de 5 : 1, dans les carbonates neutres de 2 : 1.

Ici le grand progrès est moins peut-être dans l'énoncé d'une loi que dans la supériorité des analyses. Bergmann avait fait beaucoup d'analyses, Wenzel en avait fait d'exactes; personne n'avait atteint au degré de précision auquel arriva Berzelius, le créateur des méthodes analytiques modernes. Il commença ses travaux dès 1808, et en 1815 il était en mesure de donner une table de poids atomiques, fondée sur ses propres déterminations, et bien plus exacte que celle de ses devanciers. Il compara les poids atomiques à celui de l'oxygène qu'il posa = 100. Celui de l'hydrogène était = 6,24. Ici apparaît clairement l'influence des découvertes de Gay-Lussac sur la fixation des poids atomiques. En effet le rapport des poids atomiques 100 : 6,24, ou 16 : 1, est celui des densités. Wollaston avait donné pour les *équivalents* de l'hydrogène et de l'oxygène les nombres 10 et 1 . 32 ou 7 . 56 et 1 qui s'éloignent peu des nombres de Dalton. Ces nombres, qui représentent les rapports pondéraux suivant lesquels l'oxygène se combine avec l'hydrogène, sont de

vrais équivalents; les nombres de Berzelius qui expriment les rapports pondéraux qui existent entre volumes égaux d'hydrogène et d'oxygène, sont de vrais poids atomiques.

Mais cette distinction apparaîtra plus clairement encore dans la notation chimique dont Berzelius a introduit l'usage dans la science. Dalton représentait la composition de l'eau par le symbole ⊙○, dans lequel ⊙ marque 1 atome d'hydrogène, et ○ 1 atome d'oxygène. Berzelius exprimait cette composition par la formule H^2O, dans laquelle H^2 représente 2 atomes d'hydrogène et O 1 atome d'oxygène. Il se servait aussi d'une notation abrégée. Ainsi la formule de l'eau étant écrite $\dot{Ħ}$, la lettre Ħ représentait 2 atomes d'hydrogène et le · 1 atome d'oxygène. Au reste Berzelius attachait un sens particulier à ces symboles barrés. Ils représentaient ce qu'il appelait des *atomes doubles*. Pour lui, 2 atomes d'hydrogène Ħ ou 2 atomes de chlore ~~Cl~~ étaient pour ainsi dire inséparables, parce qu'ils entraient ensemble en combinaison. Ainsi 1 atome double d'hydrogène (2 atomes) entrait en combinaison avec 1 atome simple d'oxygène. 1 atome double d'hydrogène entrait en combinaison avec 1 atome double de chlore. Berzelius écrivait la formule de l'eau $\dot{Ħ} = H^2O$, celle de l'acide chlorhydrique Ħ~~Cl~~ $= H^2Cl^2$; celle de l'ammoniaque $Ħ^3Az = H^6Az^2$; celle du chlorure de calcium Ca~~Cl~~ $= CaCl^2$. Pour certains corps les atomes doubles représentaient donc les quantités qui entraient en combinaison, c'est-à-dire les équivalents. L'idée des atomes doubles n'est plus acceptable aujourd'hui dans le sens qu'y attachait Berzelius. Mais ce qu'il importe de faire remarquer, c'est que, ayant pris pour unité 1 atome d'oxygène, il admettait que les atomes de l'hydrogène, du chlore, de l'azote, du phosphore, de l'arsenic, etc., ne représentaient que la moitié d'un équi-

valent, et qu'il fallait 1 atome double (ou 2 atomes) de ces corps pour faire un équivalent. Cette conclusion était parfaitement logique.

Dans les tables que l'illustre chimiste suédois a données, on voit figurer, indépendamment des poids atomiques simples, des poids atomiques doubles qui représentent les proportions suivant lesquelles les corps entrent en combinaison, ce qu'on a nommé les équivalents. Voici les nombres de Berzelius :

	POIDS ATOMIQUES.		ÉQUIVALENTS.	
	Symboles.		Symboles.	
Oxygène.....	O	100	O	100
Hydrogène...	H	6,24	~~H~~	12,48
Azote.......	N	87,53	~~N~~	175,06
Fluor.......	Fl	117,717	~~Fl~~	235,435
Chlore.	Cl	221,64	~~Cl~~	443,28
Brome.	Br	499,81	~~Br~~	999,62
Iode.	I	792,996	~~I~~	1585,992
Soufre.	S	200,75	S	200,75
Sélénium. ...	Se	495,285	Se	495,285
Tellure......	Te	801,76	Te	801,76
Phosphore. ..	P	196,0205	~~P~~	392,041
Arsenic	As	469,40	~~As~~	938,80
Carbone.....	C	75,12	C	75,12
Bore.	Bo	136,204	Bo	136,204
Silicium.	Si	277,778	Si	277,778
Potassium. ..	K	488,856	K	488,856
Sodium......	Na	289,729	Na	289,729
Lithium.. ...	Li	81,66	Li	81,66
Calcium.	Ca	251,651	Ca	251,651
Barium......	Ba	855,29	Ba	855,29
Strontium. ..	Sr	545,929	Sr	545,929
Magnésium. .	Mg	158,14	Mg	158,14
Aluminium ..	Al	170,90	~~Al~~	341,80
Glucinium. ..	Gl	87,124	~~Gl~~	174,248
Zirconium. ..	Zr	419,728	~~Zr~~	839,456
Manganèse...	Mn	344,684	Mn	344,684
Chrome.	Cr	328,87	Cr	328,87
Uranium. ...	U	742,875	U	742,875

	Poids atomiques.		Équivalents.	
	Symboles.		Symboles.	
Fer.........	Fe	350,527	Fe	350,527
Cobalt.......	Co	368,65	Co	368,65
Nickel.......	Ni	369,33	Ni	369,33
Zinc.........	Zn	406,591	Zn	406,591
Cadmium....	Cd	696,767	Cd	696,767
Cuivre.......	Cu	395,60	Cu	395,60
Plomb........	Pb	1294,645	Pb	1294,645
Bismuth.....	Bi	1330,377	~~Bi~~	2660,754
Étain.......	Sn	735,294	Sn	735,294
Titane.......	Ti	301,55	Ti	301,55
Tungstène...	W	1188,36	W	1188,36
Molybdène...	Mo	596,10	Mo	596,10
Antimoine...	Sb	806,452	~~Sb~~	1612,903
Mercure......	Hg	1251,29	Hg	1251,29
Argent......	Ag	1349,66	Ag	1349,66
Rhodium....	R	651,692	~~R~~	1303,924
Palladium....	Pd	665,477	Pd	665,477
Platine......	Pl	1232,08	Pl	1294,645
Iridium......	Ir	1232,08	Ir	1232,08
Osmium.....	Os	1242,624	Os	1242,624
Or..........	Au	1129,165	~~Au~~	2458,33 (1)

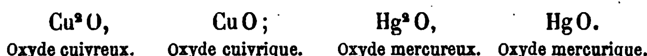
Les principes qui ont guidé Berzelius dans la détermination des poids atomiques sont simples et ses méthodes sont rigoureuses. Il variait ces dernières et les contrôlait l'une par l'autre. Il apprenait ainsi, comme

(1) Les nombres que nous donnons ici ne sont point ceux qui figurent dans les premières tables de Berzelius. Nous avons cru devoir donner les poids atomiques qu'il avait adoptés définitivement, et nous les avons extraits de la dernière édition allemande de son grand Traité (Appendice au t. III, *Tabulæ atomicæ*). Parmi les équivalents des métaux on remarquera que ceux de l'aluminium, du glucinium, du bismuth, de l'antimoine, du rhodium, de l'or, sont doubles des poids atomiques. Berzelius admettait que les combinaisons de ces corps renfermaient au moins deux atomes de métal. Ainsi il écrivait ~~Al~~O^3, ~~Al~~~~Cl~~^{3}, ~~Bi~~O^3, ~~Bi~~~~Cl~~^{3}; ~~Sb~~O^3, ~~Sb~~~~Cl~~^{3}, ~~R~~~~Cl~~ (protochlorure de rhodium), ~~Au~~~~Cl~~ (protochlorure d'or), ~~Au~~~~Cl~~^{3}, etc. On voit que dans tous ces composés la quantité du métal qui entre en combinaison (et qu'on nomme improprement son équivalent) est représentée par deux atomes.

il le dit modestement (1), à découvrir les fautes qu'il avait d'abord commises, et eut enfin la satisfaction de trouver une grande concordance entre les résultats des analyses et les calculs de la théorie.

En général, il prenait pour le poids atomique d'un métal la quantité de ce métal qui se combine avec 100 d'oxygène pour former le premier degré d'oxydation. Néanmoins, il dévia de cette règle dans un certain nombre de cas.

Ainsi il admettait que les poids atomiques du cuivre et du mercure sont représentés par les quantités de ces métaux qui se combinent avec 100 d'oxygène pour former le *second* degré d'oxydation. A partir de 1826 (2), il a représenté la composition des oxydes de cuivre et de mercure par les formules



Cu^2O,	CuO;	Hg^2O,	HgO.
Oxyde cuivreux.	Oxyde cuivrique.	Oxyde mercureux.	Oxyde mercurique.

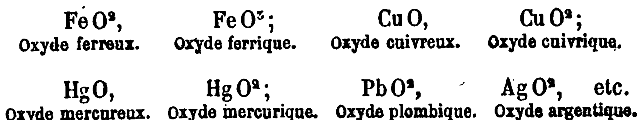
Parmi les raisons qui l'ont conduit à cette dérogation de la règle indiquée plus haut, il faut en citer deux qui offrent une grande importance.

En 1819 et en 1820 se sont succédées deux grandes découvertes qui ont exercé une influence marquée dans le développement de la théorie atomique.

La première en date est celle de Dulong et Petit concernant les relations qui existent entre la chaleur

(1) *Lehrbuch der Chemie*, 1845, t. III, page 1160.

(2) En 1815 il admettait pour un certain nombre de métaux des poids atomiques doubles de ceux qu'il a adoptés plus tard. Ainsi il écrivait à cette époque



FeO^2,	FeO^3;	CuO,	CuO^2;
Oxyde ferreux.	Oxyde ferrique.	Oxyde cuivreux.	Oxyde cuivrique.
HgO,	HgO^2;	PbO^2,	AgO^2, etc.
Oxyde mercureux.	Oxyde mercurique.	Oxyde plombique.	Oxyde argentique.

spécifique des corps simples et leurs poids atomiques ; la seconde est celle de l'isomorphisme qui est due à Mitscherlich.

Loi des chaleurs spécifiques. — Dulong et Petit ont montré que la chaleur spécifique des corps simples est en raison inverse de leurs poids atomiques, de telle sorte que si l'on multiplie ces deux quantités l'une par l'autre, on obtient un produit constant.

Cela revient à dire que les atomes des corps simples, si différents les uns des autres par leurs poids relatifs, possèdent sensiblement la même chaleur spécifique. C'était là un résultat fort inattendu, qu'on pouvait regarder comme une confirmation éclatante de l'hypothèse des atomes.

Voici les résultats obtenus par Dulong et Petit :

Corps simples.	Chaleur spécifique.	Poids des atomes.	Produit du poids atomique par la chaleur spécifique.
Soufre.....	0,1880	201,15	0,3790
Or........	0,0298	1243,0	0,3704
Platine....	0,0314	1215,2	0,3816
Étain.. ...	0,0514	735,3	0,3779
Bismuth...	0,0288	1330,4	0,3835
Cuivre. ...	0,0949	395,7	0,3755
Plomb.....	0,0293	1294,5	0,3793
Zinc......	0,0927	403,2	0,3738
Nickel. ...	0,1035	369,7	0,3826
Fer.......	0,1100	339,2	0,3731

Quelques exceptions à la loi des chaleurs spécifiques ont été signalées. Parmi les corps simples expérimentés par Dulong et Petit, l'arsenic, l'antimoine, l'argent, le tellure, le cobalt, n'ont pas présenté cette relation remarquable entre les poids atomiques et les chaleurs spécifiques. Mais les exceptions dont il s'agit

peuvent être attribuées, d'une part, à l'ignorance où l'on était des vrais poids atomiques ; de l'autre, à des erreurs commises dans la détermination des chaleurs spécifiques, erreurs que les recherches classiques de M. Regnault ont fait disparaître plus tard. Nous reviendrons sur ce sujet.

Pour faire apprécier le secours que la loi des chaleurs spécifiques a apporté, à l'époque dont il s'agit, à la théorie atomique, il nous suffira de faire remarquer que, dans le cas du cuivre et de quelques autres métaux, elle a contribué à faire connaître la vraie série d'oxydation de ces métaux et à fixer le choix en faveur des poids atomiques qui ont été généralement adoptés (1). Ainsi le poids atomique du cuivre, rapporté à 100 d'oxygène, est 395,7 et non pas 791,4 : le premier nombre s'accorde avec la loi des chaleurs spécifiques.

Isomorphisme. — La grande découverte de Mitscherlich a rendu des services du même genre. Elle peut être énoncée ainsi : Des corps composés d'un égal nombre d'atomes disposés de la même manière cristallisent sous des formes identiques ou presque identiques. La ressemblance des formes extérieures résulte de la similitude de la structure atomique. Et les corps isomorphes offrent cette particularité remarquable, qu'ils peuvent se mêler en proportions indéfinies dans les cristaux, sans que la forme de ceux-ci soit sensiblement altérée.

Mais voici une conséquence nécessaire de cette loi. Toutes les fois que deux corps sont réellement isomorphes, ils possèdent une structure atomique semblable.

(1) Berzelius, *Traité de chimie*, édition française de 1831, t. IV, p. 601 (voir aussi la note de la page 23).

Leur composition doit donc être exprimée par des formules analogues. Le sulfate de cuivre et le sulfate ferreux peuvent se mêler dans les cristaux, et la forme de ces cristaux est celle du sulfate ferreux, toutes les fois que la proportion du sulfate de cuivre est moindre que $\frac{19}{20}$. Les cristaux mixtes renferment sept molécules d'eau, comme les cristaux du vitriol vert. Si, au contraire, la proportion du sulfate de cuivre dépasse $\frac{19}{20}$, le sel mixte affecte la forme du vitriol bleu (prisme dissymétrique) et renferme alors, comme celui-ci, cinq molécules d'eau. Ces deux vitriols, qui peuvent cristalliser ensemble, doivent donc posséder la même structure atomique. Et si le vitriol vert renferme un atome de fer, le vitriol bleu doit renfermer de même un atome de cuivre. Il en résulte que l'oxyde ferreux et l'oxyde cuivrique renferment chacun un atome de métal et un atome d'oxygène, et qu'il faut prendre pour poids atomique du cuivre la quantité de ce métal qui se combine avec un atome d'oxygène (100 d'oxygène), pour former le second oxyde du cuivre, c'est-à-dire l'oxyde cuivrique.

L'isomorphisme et la loi des chaleurs spécifiques s'accordent donc à faire adopter pour cet oxyde la formule CuO, circonstance qui fixe le poids atomique du cuivre. On sait, d'un autre côté, que les deux oxydes dont il s'agit sont isomorphes avec les protoxydes de nickel et de cobalt, de manganèse, avec l'oxyde de zinc et avec la magnésie. Tous ces oxydes possèdent la même composition atomique. Voici un autre exemple : l'alun de fer et l'alun ordinaire peuvent cristalliser ensemble, et quelles que soient les proportions du mélange, la forme des cristaux est toujours l'octaèdre régulier. Le sulfate double d'alumine et de potasse est isomorphe avec le sulfate ferrico-potassique. Les deux sulfates, les deux oxydes doivent donc posséder la

même composition atomique, et si l'oxyde ferrique renferme deux atomes de fer et trois atomes d'oxygène, l'alumine doit être formée de deux atomes d'aluminium et de trois atomes d'oxygène.

Tel est le secours que la loi de l'isomorphisme prête à la construction des formules et à la fixation des poids atomiques.

NOTATION EN ÉQUIVALENTS. — Les découvertes de Gay-Lussac, de Dulong et Petit, de Mitscherlich avaient apporté aux idées de Dalton une puissante confirmation et les immenses travaux de Berzelius leur avaient donné une base solide. Pendant vingt ans, le système de poids atomiques et la notation du grand chimiste suédois ont régné dans la science, grâce à l'autorité légitime et incontestée de son nom. Pourtant quelques objections se sont élevées contre cette notation et l'idée des atomes doubles a rencontré une certaine opposition. Pourquoi admettre, disait Gmelin (1), que les équivalents de l'hydrogène, du chlore, du brome, de l'azote, etc., sont formés par des atomes doubles, alors que les atomes simples de ces corps n'existent en réalité dans aucune combinaison? L'atome, c'est la plus petite quantité d'un corps qui entre dans un composé. Les équivalents des corps précédents représentent donc des atomes, et il convient de prendre pour leurs poids atomiques des nombres doubles de ceux qu'avait fixés Berzelius, conformément à la théorie des volumes. Les formules de l'eau, de l'acide chlorhydrique, de l'ammoniaque, deviennent ainsi HO, HCl, AzH^3.

Élever de telles objections, c'était s'inspirer de nouveau des idées de Dalton et de Wollaston; c'était,

(1) *Handbuch der Chemie*, 4e édit., t. I, p. 47.

en réalité, faire un pas en arrière, car on ne tenait aucun compte des découvertes de Gay-Lussac. Et pourtant cette notation en équivalents, qui était ainsi inaugurée, a fini par conquérir, pendant les années 1843 et 1844, l'assentiment unanime des chimistes. L'idée des atomes, disait-on, et la notation atomique reposent, en définitive, sur une hypothèse; les équivalents sont une réalité. La notation en équivalents est donc préférable : elle s'en tient aux faits.

C'est ainsi que les objections élevées contre l'idée des atomes doubles, qui formait en effet le point vulnérable de la doctrine de Berzelius, ont fait abandonner la notation atomique et adopter la notation en équivalents, dont beaucoup de chimistes se servent encore aujourd'hui. Les équivalents qui servent de base à cette dernière notation sont, à peu d'exceptions près, ceux qui sont indiqués dans la cinquième colonne du tableau des pages 21 et 22. Seulement, on est convenu aujourd'hui de les rapporter à l'hydrogène pris pour unité.

Les voici sous cette dernière forme :

TABLEAU DES ÉQUIVALENTS DES CORPS SIMPLES.

Aluminium	13,7	Cérium	46
Antimoine	122	Césium	130
Argent	108	Chlore	35,5
Arsenic	75	Chrome	26.7
Azote	14	Cobalt	29,5
Barium	68,5	Cuivre	31,7
Bismuth	210	Didymium	48
Bore	10,9	Étain	59
Brome	80	Fer	28
Cadmium	56	Fluor	19
Calcium	20	Glucinium	4,7 (1)
Carbone	6	Hydrogène	1

(1) Oxyde de glucinium GlO.

Iode	127	Rubidium	85,4	
Iridium	99	Ruthénium	52,2	
Lanthane	46,4	Sélénium	39,7	
Lithium	7	Silicium	14	(1)
Magnésium	12	Sodium	23	
Manganèse	27,5	Soufre	16	
Mercure	100	Strontium	43,8	
Molybdène	48	Tantale	68,8	(2)
Nickel	29,5	Tellure	64	
Niobium	48,8	Thallium	204	
Or	197	Thorium	59,6	(3)
Osmium	99,6	Titane	25	
Oxygène	8	Tungstène	92	
Palladium	53,3	Uranium	60	
Phosphore	31	Vanadium	68,6	
Platine	98,7	Yttrium	?	
Plomb	103,5	Zinc	32,6	
Potassium	39,1	Zirconium	44,8	(4)
Rhodium	52,2			

Il est à remarquer que cette notation n'a jamais été appliquée d'une manière rigoureuse; de plus les progrès de la science devaient bientôt la rendre insuffisante et engager les chimistes qui y persévéraient dans de singulières inconséquences.

Faisons remarquer d'abord que la composition des bases polyacides telles qne l'alumine ou l'oxyde ferrique a presque toujours été exprimée par des formules moléculaires, et non par des formules équivalentes. On savait qu'une molécule d'alumine sature trois molécules d'acide sulfurique, et l'on nommait, à tort, cette quantité d'alumine un équivalent d'alumine. Le vrai équivalent de l'alumine, c'est-à-dire, la quantité d'alumine qui équivaut à une molécule de potasse ou d'oxyde d'argent est la quantité d'alumine qui ren-

(1) Acide silicique SiO^2.
(2) Acide tantalique TaO^2.
(3) Thorine ThO.
(4) Zircone ZrO^2.

ferme un équivalent d'oxygène; c'est cette quantité qui sature un équivalent d'acide sulfurique. Dans la notation en équivalents, l'alumine doit donc être représentée par la formule $Al^{\frac{2}{3}}O$ et le sulfate d'alumine par la formule $Al^{\frac{2}{3}}O,SO^3$ ou $SAl^{\frac{2}{3}}O^4$. Ainsi écrivait Gay-Lussac (1). La formule généralement usitée $Al^2O^3,3SO^3$, n'exprimait pas un équivalent de sulfate d'alumine, mais une molécule de sulfate d'alumine.

Des remarques analogues s'appliquent aux acides polybasiques, dont la découverte, due à M. Graham, a, sinon introduit dans la science, du moins clairement défini la notion des molécules polyatomiques. M. Graham, a démontré que l'acide phosphorique ordinaire sature trois équivalents d'une base RO. Dès lors il est évident qu'une molécule d'acide phosphorique, qui sature trois équivalents d'oxyde d'argent, ne saurait équivaloir à une molécule d'acide acétique qui n'en sature qu'une. L'équivalent de l'acide phosphorique est la quantité de cet acide qui sature un équivalent d'oxyde d'argent et sa formule équivalente est $\frac{1}{3}PhO^5$. Gay-Lussac employait de telles formules, et jusque dans cette particularité on voit percer la rigueur de son esprit.

Au surplus Richter ne s'y était pas trompé et le nombre qu'il donne dans ses tables, représente bien la quantité de cet acide qui sature 1 équivalent de soude dans le phosphate bisodique. (Voir la note de la page 11.)

Est-ce à dire que cette notation en équivalents que Gay-Lussac avait adoptée, soit préférable à la notation moléculaire qu'employaient d'autres chimistes moins conséquents que lui ? Il faudrait répondre par l'affirmative si les formules chimiques servaient uniquement à représenter l'équivalence entre les corps. Mais il n'en

(1) *Cours de chimie,* 1828. 8e leçon, page 16.

est pas ainsi. Leur langage est plus élevé et plus significatif. Elles sont faites pour marquer la complication des molécules, et lorsqu'elles interviennent pour peindre une réaction, elles doivent représenter les corps qui y entrent, ceux qui en sortent, en un mot le mouvement moléculaire. La notation en équivalents est impuissante à cet égard. Elle voile des particularités fort importantes dans les réactions, ou dans la constitution des corps. Lorsqu'elle représente le sulfate d'alumine par la formule $SO^3,Al^{\frac{2}{3}}O$, elle ne fait point apercevoir la nature polyacide de l'alumine; lorsquelle représente le phosphate d'argent par la formule $\frac{1}{3}PhO^5,AgO$, elle masque la nature tribasique de l'acide phosphorique. Voilà pourquoi les chimistes ont préféré, comme instinctivement, la notation moléculaire à la notation équivalente, pour les sels dont il s'agit.

On voit par ce qui précède qu'après avoir signalé une différence entre les atomes et les équivalents, les progrès de la science ont conduit à séparer la notion de la molécule de celle de l'équivalent d'un corps composé. Les molécules, en effet, ne sont pas toujours équivalentes entre elles; une molécule d'acide phosphorique n'équivaut pas à une molécule d'acide acétique, et une molécule d'alumine n'équivaut pas à une molécule d'oxyde d'argent.

Les distinctions dont il s'agit n'ont pas été établies en un jour. Il est des idées qui fermentent longtemps dans les esprits avant de se dégager. Le mérite d'avoir clairement défini les mots atome, équivalent, molécule, appartient principalement à Gerhardt dont nous allons exposer brièvement les travaux.

Poids atomiques et notation de Gerhardt. — Gerhardt est revenu à la notation atomique, mais il y a introduit des changements importants. D'abord, il a

fait ressortir les inconvénients du système des équivalents lorsqu'il s'agit de représenter la composition et les réactions des corps organiques. En adoptant pour le carbone, l'hydrogène, l'oxygène, les équivalents $C = 6$; $H = 1$; $O = 8$, on donne aux composés organiques des formules telles que le nombre des équivalents de carbone est toujours divisible par deux, ou, en d'autres termes, que les molécules organiques s'accroissent par nombres pairs d'équivalents de carbone; de plus, lorsque ces molécules se détruisent ou se simplifient dans les réactions énergiques, en perdant du carbone sous forme d'acide carbonique, de l'hydrogène sous forme d'eau, ce n'est jamais un équivalent d'acide carbonique, CO^2, ou un équivalent d'eau HO qui se dégage, mais ce sont deux ou un multiple de deux équivalents d'acide carbonique ou d'eau.

Gerhardt a fait ressortir cette conséquence étrange de la notation en équivalents. Pourquoi, disait-il, aucune réaction de la chimie organique ne donnerait-elle lieu à la formation d'un équivalent d'acide carbonique, d'un équivalent d'eau? Cela est dû apparemment à quelque faute commise dans la fixation des poids atomiques du carbone et de l'oxygène. En effet, si la plus petite quantitité d'acide carbonique qui est engendrée par une réaction est C^2O^4, cette quantité représente sans doute une molécule d'acide carbonique. Celle-ci renferme donc 12 de carbone et 32 d'oxygène et il convient de la représenter par la formule CO^2, dans laquelle C représente 12 de carbone et O 16 d'oxygène. D'un autre côté si la plus petite quantité d'eau qui est engendrée par une réaction est H^2O^2 cette quantité représente une molécule d'eau, et il convient de l'exprimer par la formule H^2O dans laquelle H représente 1 d'hydrogène et O 16 d'oxygène. C'était revenir pour l'hydrogène, l'oxygène, et le carbone aux

poids atomiques de Berzelius. Car les nombres 1 — 16 — 12 sont entre eux comme les nombres 6,25 — 100 — 75. C'était revenir aussi à la notation atomique qui prend pour base les considérations sur les volumes, c'est-à-dire les lois de Gay-Lussac. A mon sens, Gerhardt n'a pas insisté assez sur cette double particularité. S'il avait invoqué en faveur de la réforme qu'il projetait l'autorité de ces deux grands noms de Gay-Lussac et de Berzelius, il eût singulièrement calmé la méfiance des uns, l'opposition des autres. « Voyez, eût dit un diplomate, je reviens à la notation à laquelle vous étiez tous habitués ; j'y introduis seulement quelques changements que rendent nécessaires les progrès de la science. » Mais l'ardeur de ses convictions et la fougue de son caractère lui ont dicté un langage moins modéré et moins prudent. Il avait des allures militantes et le ton d'un réformateur.

Et, de fait, les changements qu'il a introduits dans le système des poids atomiques et dans la notation de Berzelius, n'étaient rien moins qu'insignifiants. Avec lui il a dédoublé les équivalents de l'hydrogène, du chlore, du brome, de l'iode, du fluor, de l'azote, du phosphore, de l'arsenic pour en faire des poids atomiques (1). Mais

(1) Gerhardt disait : Il faut ou bien dédoubler les équivalents de l'hydrogène, du chlore, du brome, de l'iode, du fluor, de l'azote, du phosphore, de l'arsenic et des métaux, ou bien il faut laisser à ces équivalents leur valeur actuelle et doubler ceux de l'oxygène, du carbone, du soufre, du sélénium. Dans les deux cas on obtient les mêmes rapports. On s'en persuade en consultant le tableau suivant où figurent les nombres obtenus à l'aide de ces deux procédés :

		H.	Cl	Br.	I.	Az.	Ph.	As.	K.	Hg	O.	C.	S.	Se
Équivalents .		1	35.5	80	127	14	31	75	39	100	8	6	16	40
Poids atomiques .	I-½	17,75	40	63,5	7	15,5	37.5	18.5	50		8	6	16	40
	II-1	35,5	80	127	14	31	75	39	100		16	12	32	80

Gerhardt a pensé qu'il était plus convenable d'adopter les derniers

cette réduction des équivalents à la moitié, il l'a étendue aux métaux eux-mêmes. Reprenant et développant une idée d'abord émise par Laurent, il compara les oxydes RO avec l'eau et y admit deux atomes de métal et un atome d'oxygène. La densité de la vapeur du mercure (6,9) comparée à celle de l'oxygène (1,1056), lui a fourni un puissant argument à l'appui de cette thèse. La formation de l'oxyde mercurique exigerait 2 volumes de vapeur de mercure pour 1 volume d'oxygène, car

$$\frac{2 \times 6{,}9}{1{,}1056} \text{ est sensiblement } = \frac{100}{8}.$$

Si le poids atomique de l'oxygène est 8, celui du mercure est 50 et la formule de l'oxyde mercurique est Hg^2O. L'analogie conduit à attribuer aux autres protoxydes la formule générale R^2O et à dédoubler les équivalents des métaux qui les forment.

Telles sont les bases du système de poids atomiques de Gerhardt et de la notation qui en découle.

Pour certains corps, cette notation se confond avec celle de Berzelius, pour d'autres elle s'en écarte. Dans tous les cas, elle repose sur un développement plus conséquent de la théorie des volumes. A peu d'exceptions près, les formules des composés volatils répondent à 2 volumes de vapeur. Dans la notation de Berzelius, les mêmes formules répondaient tantôt à 2, tantôt à 4 volumes de vapeur. On en jugera par le tableau suivant :

nombres rapportés à l'hydrogène pris comme unité. Il appelait ces nombres des équivalents, par habitude, sans doute, car ce ne sont pas des équivalents, comme Gmelin l'a fait justement remarquer dès 1844 (*Handbuch*, 4e édition, t. IV, p. 26). Mais dans ce cas la défaillance du langage n'enlève rien à la force des idées.

Noms des composés.	Notation de Berzelius.		Notation de Gerhardt.	
Eau...................	H^2O	= 2 vol.	H^2O	= 2 vol.
Hydrogène sulfuré.......	H^2S	= 2 vol.	H^2S	= 2 vol.
Acide chlorhydrique.....	H^2Cl^2	= 4 vol.	HCl	= 2 vol.
Acide iodhydrique.......	H^2I^2	= 4 vol.	HI	= 2 vol.
Ammoniaque...........	Az^2H^6	= 4 vol.	AzH^3	= 2 vol.
Hydrogène phosphoré....	Ph^2H^6	= 4 vol.	PhH^3	= 2 vol.
Hydrogène arsénié.......	As^2H^6	= 4 vol.	AsH^3	= 2 vol.
Gaz hypochloreux.......	Cl^2O	= 2 vol.	Cl^2O	= 2 vol.
Gaz hypochlorique......	Cl^2O^4	= 4 vol.	ClO^2	= 2 vol.
Protoxyde d'azote.......	Az^2O	= 2 vol.	Az^2O	= 2 vol.
Bioxyde d'azote.........	Az^2O^2	= 4 vol.	AzO	= 2 vol.
Acide hypoazotique......	Az^2O^4	= 4 vol.	AzO^2	= 2 vol.
Acide azotique. . Az^2O^5,H^2O =	$Az^2H^2O^6$	= 4 vol.	$AzHO^3$	= 2 vol.
Azotates........ Az^2O^5,RO =	Az^2RO^6	» »	$AzRO^3$	» »
Acide sulfurique anhydre.	SO^3	= 2 vol.	SO^3	= 2 vol.
Acide sulfurique.. SO^3,H^2O =	SH^2O^4	» »	SH^2O^4	» »
Sulfates.......... SO^3,RO =	SRO^4	» »	SR^2O^4	» »
Oxyde de carbone.......	CO	= 2 vol.	CO	= 2 vol.
Acide carbonique........	CO^2	= 2 vol.	CO^2	= 2 vol.
Carbonates....... CO^2,RO =	CRO^3	» »	CR^2O^3	» »
Cyanogène.............	C^2Az^2	= 2 vol.	C^2Az^2	= 2 vol.
Acide cyanhydrique.....	$C^2Az^2H^2$	= 4 vol.	$CAzH$	= 2 vol.
Acide acétique..........	$C^4H^8O^4$	= 4 vol.	$C^2H^4O^2$	= 2 vol.
Alcool.................	$C^4H^{12}O^2$	= 4 vol.	C^2H^6O	= 2 vol.
Ether.................	$C^4H^{10}O$	= 2 vol.	$C^4H^{10}O$	= 2 vol.

La comparaison de ces deux systèmes de formules donne lieu à plusieurs remarques importantes. Les rapports entre les poids atomiques de l'hydrogène, de l'oxygène, de l'azote, du chlore, du carbone étant les mêmes dans les deux notations, il est évident, en premier lieu, que les formules des corps renfermant ces éléments devaient être identiques, dans le cas où elles représentaient 2 volumes; en second lieu, que les formules de Berzelius devaient être doubles des formules de Gerhardt, dans le cas où les premières représentaient 4 volumes. Ainsi la formule par laquelle Berze-

lius représentait la composition de l'acide azotique est exactement le double de la formule de Gerhardt.

On peut se demander pourquoi le fondateur de la notation atomique préférait ces formules doubles, répondant à 4 volumes de vapeur, aux formules simples qui ramenaient tous les composés volatils, à peu d'exceptions près, au même volume. Il avait pour cela de bonnes raisons. Il admettait que les corps composés se forment toujours par addition de leurs éléments, de telle sorte que dans une combinaison chacun des composants occupe une place distincte. D'après lui, les combinaisons sont plus ou moins compliquées, mais elles renferment toujours deux éléments simples ou composés eux-mêmes, lesquels sont juxtaposés et comme opposés l'un à l'autre. L'affinité résulte de cette opposition entre des forces contraires qui tendent à se neutraliser, et ces forces contraires, qui président aux combinaisons chimiques, sont de nature électrique. Il y a deux fluides électriques : donc toute combinaison renferme deux éléments, l'un électro-positif, l'autre électro-négatif. Tel est, en peu de mots, le système de Berzelius : c'est le dualisme doublé de la théorie électro-chimique.

On voit maintenant pourquoi Berzelius représentait l'acide azotique par la formule Az^2O^5,H^2O. C'était pour lui une combinaison du second ordre renfermant intégralement tous les éléments de l'acide azotique, d'un côté, tous les éléments de l'eau, de l'autre. Le premier formait l'élément électro-positif, le second l'élément électro-négatif. Diviser une telle formule en deux, c'était déranger toute l'économie de son système; car, dans la formule simple, on ne trouve ni les éléments de l'eau, ni ceux de l'acide azotique anhydre.

De même, les azotates renferment intégralement les

éléments de l'acide azotique et ceux de l'oxyde, et, en supposant que Berzelius eût adopté pour les métaux des poids atomiques moitié moins grands, il eût écrit les azotates Az^2O^5,R^2O. Ses idées lui défendaient de réduire cette formule et toutes les formules analogues.

La chimie moderne a changé tout cela. La découverte des substitutions a porté les premiers coups à la théorie électro-chimique. On se rappelle cette lutte mémorable où un chimiste, jeune encore, osait attaquer dans ses idées les plus chères ce dominateur illustre, dont l'autorité, conquise avec tant de gloire et exercée depuis vingt ans, trouvait en M. Dumas un puissant contradicteur. On se rappelle cette discussion brillante qui prouva victorieusement que le chlore, élément électro-négatif, peut se substituer à l'hydrogène, élément électro-positif; que le chlore peut entrer dans les molécules organiques autrement que par addition moléculaire. C'est là le commencement de la chimie nouvelle.

Gerhardt est venu et a dit : Aucune combinaison ne se fait par addition moléculaire; toutes s'accomplissent par substitution. Le germe de cette pensée est dans une hypothèse qu'avait émise autrefois Ampère, concernant la combinaison du chlore avec l'hydrogène. Il avait envisagé la formation de l'acide chlorhydrique comme due à une double décomposition. Si, disait-il, 2 volumes de chlore, qui représentent 2 atomes, se combinent avec 2 volumes d'hydrogène, qui représentent pareillement 2 atomes, pour former 4 volumes d'acide chlorhydrique, il est évident que 2 volumes de cet acide contiendront 1 volume ou un atome de chlore, et les deux autres volumes l'autre atome de chlore; et de même pour l'hydrogène. Il est donc évident qu'il y a eu échange entre les atomes

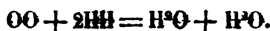
d'hydrogene et de chlore, c'est-à-dire double décomposition.



$$HH + ClCl = HCl + HCl.$$

M. Dumas a exprimé la même pensée sous une autre forme, en disant que, dans la combinaison de l'hydrogène et du chlore, les atomes *physiques* de ces corps se coupent en deux(1). M. Dumas a nommé atomes physiques ce que Gerhardt a désigné sous le nom de molécules. Une molécule de chlore renferme deux atomes et correspond à 2 volumes. Le chlore libre est du chlorure de chlore, d'après Gerhardt; l'hydrogène libre, c'est de l'hydrure d'hydrogène. La molécule d'acide chlorhydrique (ClH) renferme autant d'atomes que la molécule d'hydrogène (HH); et si la molécule d'acide cyanhydrique est CyH, la molécule de cyanogène doit être représentée par CyCy. Le cyanogène libre est du cyanure de cyanogène.

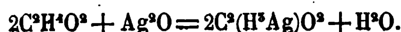
Ainsi, non-seulement les molécules des corps composés correspondent à 2 volumes; les molécules des corps simples eux-mêmes sont dans ce cas. Par leur complication moléculaire, ces derniers se rapprochent des corps composés; seulement les atomes élémentaires qu'ils renferment sont de la même espèce. Les corps simples peuvent donc se prêter aux doubles décompositions, comme les corps composés eux-mêmes. Dans toutes les réactions chimiques, ce sont les molécules qui entrent en conflit et échangent leurs atomes de manière à donner naissance à de nouvelles molécules. Lorsque l'hydrogène se combine avec l'oxygène, il attaque une molécule d'oxygène qui se défait et se convertit en deux molécules d'eau.



$$OO + 2HH = H^2O + H^2O.$$

(1) Dumas, *Philosophie chimique*, p. 265.

De même, la combinaison des acides avec les bases repose sur une double décomposition. Lorsque l'acide acétique se combine avec l'oxyde d'argent, il y a échange d'éléments entre deux molécules d'acide et une molécule d'oxyde d'argent : de l'eau et de l'acétate d'argent se forment par double décomposition.



$$2C^2H^4O^2 + Ag^2O = 2C^2(H^3Ag)O^2 + H^2O.$$

Ainsi, l'acétate d'argent ne renferme pas, comme le suppose Berzelius, tous les éléments d'une molécule d'oxyde d'argent. Il renferme un seul atome d'argent qui s'est substitué à un seul atome d'hydrogène dans une molécule d'acide acétique.

Telles sont les idées qui sont en connexion intime avec le système des poids atomiques et avec la notation de Gerhardt, et qui ont conduit à une séparation définitive de la notion des atomes et de celle des molécules.

L'*atome* est la plus petite quantité d'un élément qui puisse exister dans un corps composé, comme masse indivisible par les forces chimiques.

La *molécule* est un groupe d'atomes formant la plus petite quantité d'un corps simple ou composé, qui puisse exister à l'état libre, entrer dans une réaction ou en sortir.

§ II.

NOUVEAU SYSTÈME DE POIDS ATOMIQUES.

Le système de poids atomiques et la notation de Gerhardt n'ont jamais reçu l'assentiment unanime des chimistes, et les découvertes qui ont été faites dans ces dernières années semblent avoir démontré que leur auteur est allé trop loin dans la réforme qu'il a ac-

complie. Nous avons vu précédemment qu'il avait comparé les protoxydes à l'eau, et leur avait attribué la formule générale R^2O; qu'en conséquence, il avait dédoublé les équivalents des métaux. La densité de vapeur du mercure semblait fournir un argument en faveur d'une telle réduction, mais l'argument est peu solide. La densité de la vapeur de mercure constitue évidemment une anomalie que nous essayerons de définir et d'interpréter plus loin. Les densités de vapeur des chlorures, bromures et iodures de mercure assignent à cet élément un poids atomique double de celui qu'on déduirait de la densité anomale de sa propre vapeur.

De plus, la réduction des poids atomiques de la plupart des métaux, telle qu'elle a été proposée par Gerhardt, serait contraire à la loi de Dulong et Petit, sur laquelle les recherches classiques de M. Regnault ont ramené l'attention dans ces dernières années.

Dès 1849 (1), M. Regnault a fait remarquer que la loi de Dulong et Petit s'applique à tous les éléments, sauf un petit nombre d'exceptions et que pour faire entrer celles-ci dans la loi générale, il suffirait de dédoubler les équivalents de l'hydrogène, de l'azote, du chlore, du brome, de l'iode, du phosphore, de l'arsenic, du potassium, du sodium et de l'argent; « car, dit-il, les équivalents de ces corps tels qu'ils sont donnés par les chaleurs spécifiques, sont la moitié de ceux que nous avons admis d'après les considérations chimiques. » Il fait justement remarquer que les nombres ainsi obtenus ne représentent plus des équivalents, et il propose de les nommer *nombres proportionnels thermiques*.

(1) *Annales de chimie et de physique*, 3e série, t. XXVI, p. 261. Voir aussi *Premiers éléments de chimie*, par M. Regnault, p. 544, 1850.

Dédoubler les équivalents de l'hydrogène, de l'azote, du chlore, du brome, de l'iode, du phosphore et de l'arsenic c'était revenir, pour ces métalloïdes, aux poids atomiques de Berzelius : Gerhardt l'avait déjà fait; mais tandis que ce dernier chimiste admettait pour tous les métaux des poids atomiques moitié moins grands que leurs équivalents, M. Regnault borne cette réduction aux équivalents du potassium, du sodium, de l'argent auxquels il a joint plus récemment le lithium. Gerhardt supposait que tous les protoxydes R^2O possèdent la composition atomique de l'eau H^2O. En adoptant les nombres proposés par M. Regnault, on restreint cette supposition aux oxydes des métaux alcalins et à l'oxyde d'argent, dont les formules deviennent :

	de potassium.	de sodium.	de lithium.	d'argent.	
Oxydes. .	K^2O	Na^2O	Li^2O	Ag^2O	analogues à H^2O.
Hydrates.	(KH)O	(NaH)O	(LiH)O		

Les autres oxydes à 1 atome d'oxygène renferment non pas 2 atomes, mais 1 atome de métal et leur composition s'exprime par la formule générale RO. Chaque atome d'un de ces derniers métaux équivaut donc à 2 atomes de potassium ou à 2 atomes d'hydrogène, ce qu'on exprime aujourd'hui en disant qu'ils sont diatomiques. Tels sont les oxydes suivants :

$Ba''O$, $Sr''O$, $Ca''O$, $Mg''O$, $Mn''O$, $Fe''O$, $Zn''O$, $Pb''O$, $Hg''O$ (1).

L'idée de métaux diatomiques a été énoncée pour la

(1) Les accents ′ ″ ‴, dont l'usage a été introduit dans la science par M. Odling, indiquent l'atomicité ou la valeur de substitution; Ba'' équivaut à $2H'$ par rapport à O'' dans les combinaisons $\left.\begin{matrix}H'\\H'\end{matrix}\right\} O''$ et $Ba''O''$. (*Quarterly Journal of the chemical Society*, t. VII, page 1. 1856.)

première fois par M. Cannizzaro (1); elle a trouvé son principal point d'appui (2) dans l'existence de radicaux diatomiques, de nature organique, notion qui a été introduite dans la science par mes propres expériences, concernant la formation du glycol avec le diodure ou le dibromure d'éthylène. Ces expériences ont démontré que l'éthylène ou le propylène qui se combine avec 2 atomes de chlore ou de brome, peut aussi se substituer à 2 atomes d'argent ou d'hydrogène, et équivaut par conséquent à 2 atomes d'un élément monoatomique (3).

Mais les radicaux organiques sont les représentants des éléments de la chimie minérale et l'existence de radicaux organiques polyatomiques constitue un argument puissant en faveur de la polyatomicité de certains métaux. Il convient d'ajouter que cette idée de la polyatomicité de certains éléments s'est fait jour dans la science lentement et par degrés. C'est là un point trop important pour qu'il soit permis de l'effleurer en passant. Nous y reviendrons, nous bornant actuellement à rappeler que M. Odling a eu le premier l'idée de considérer comme triatomiques les métaux en combinaison avec 3 atomes d'oxygène dans les sesquioxydes R^2O^3.

Nous avons fait remarquer plus haut que les poids atomiques déduits de la loi de Dulong et Petit, et qui représentent les équivalents thermiques des corps simples, se confondent avec les poids atomiques de Berzelius, sauf pour les métaux alcalins et l'argent. On peut s'en convaincre en consultant le tableau suivant où les nouveaux poids atomiques sont comparés à ceux de

(1) *Sunto di un Corso di filosofia chimica fatto nella R. Università di Genova*, dal Prof. S. Cannizzaro. Pisa, 1858, page 35.

(2) *Ibid.*, page 34.

(3) Leçons professées à la Société chimique de Paris, t. I, p. 108.

Berzelius et à ceux de Gerhardt. Pour faciliter cette comparaison, on a rapporté tous ces poids atomiques à la même unité, savoir 1 d'hydrogène. Les nombres inscrits dans la troisième colonne ont été obtenus en divisant par 6,24, c'est-à-dire par le poids atomique de l'hydrogène rapporté à 100 d'oxygène, les poids atomiques de Berzelius, tels qu'ils sont donnés par le tableau de la page 21.

Noms des éléments.	Nouveaux poids atomiques.	Poids atomiques de Berzelius.	Poids atomiques de Gerhardt.
Hydrogène.......	1	1	1
Oxygène........	16	16	16
Azote...........	14	14,02	14
Chlore..........	35,5	35,52	35,5
Brome..........	80	80,09	80
Iode............	127	127,08	127
Fluor...........	19	18,70	19
Soufre..........	32	32,17	32
Sélénium........	79,5	79,37	79,5
Tellure..........	129	128,48	129
Phosphore.......	31	31,41	31
Arsenic.........	75	75,22	75
Carbone.........	12	12,04	12
Bore (1).........	11	21,82 { dont la $\frac{1}{2}$ = 10,91	11
Silicium.........	28	44,51 { dont les $\frac{2}{3}$ = 29,66	»
Zirconium (2)....	89,6	67,26 { dont les $\frac{4}{3}$ = 89,6	»
Potassium........	39,1	78,47	39

1. Berzelius écrivait l'acide borique BoO^3, et le chlorure de bore $BoCl^3$ ou $BoCl^6$. Quant à l'acide silicique et au chlorure de silicium, il représentait leur composition par les formules SiO^3 et $SiCl^6$. D'après les densités de vapeur des chlorures de bore et de silicium, il convient de représenter leur composition par les formules $BoCl^3$ et $SiCl^4$, et par conséquent celle des acides borique et silicique par les formules Bo^2O^3 et SiO^2. On réduit ainsi de moitié le poids atomique que Berzelius attribuait au bore, et des deux tiers celui qu'il attribuait au silicium.

(2) Berzelius représentait la zircone par la formule Zr^2O^3. En adoptant la formule ZrO^2, on augmente le poids atomique du zirconium de $\frac{1}{3}$.

Noms des éléments.	Nouveaux poids atomiques.	Poids atomiques de Berzelius.	Poids atomiques de Gerhardt.
Sodium..........	23	46,43	23
Lithium.........	7	13,08	7
Argent..........	108	216,29	108
—	—	—	—
Barium..........	137	137,06	68,5
Strontium.......	87,5	87,48	43,75
Calcium.........	40	40,32	20
Magnésium......	24	25,34	12
Aluminium......	27	27,39	13,75
Manganèse......	55	55,23	27,5
Chrome.........	53,5	52,70	26,25
Uranium........	120	118,88	60
Fer.............	56	56,17	28
Cobalt..........	59	59,07	29,5
Nickel..........	59	59,19	29,5
Zinc............	65,2	65,16	32,6
Cadmium........	112	111,66	56
Cuivre..........	63,5	63,39	31,75
Plomb..........	207	207,47	103,5
Bismuth.........	210	213,20	210
Étain...........	118	117,83	59
Titane..........	50	48,3	25
Tungstène.......	184	190,44	92
Molybdène......	96	95,53	48
Vanadium (1)....	68,6	137,32	»
Antimoine.......	122	129,24	122
Mercure.........	200	200,52	100
Rhodium........	104,4	104,48	»
Palladium.......	106,6	106,64	»
Platine..........	197,5	197,44	98,5
Iridium.........	198	197,44	98,5
Ruthénium......	104,4	» »	»
Osmium.........	199,2	199,13	»
Or..............	197 (2)	196,98	»

On voit qu'à quelques exceptions près le nouveau

(1) Berzelius écrivait le perchlorure de vanadium VCl^6.

(2) L'indication et la discussion des méthodes analytiques à l'aide desquelles ces nombres ont été obtenus sortirait du cadre de cet opuscule. Sur ce sujet le lecteur consultera avec fruit les travaux considérables de M. Dumas et les recherches classiques qui ont été publiées, dans ces derniers temps, par M. Stas.

système de poids atomiques se confond avec celui de Berzelius, et que, en ce qui concerne les métaux, les nouveaux poids atomiques sont doubles de ceux qu'avait adoptés Gerhardt, sauf pour les métaux alcalins et l'argent, le bismuth et l'antimoine.

Il s'agit de démontrer maintenant que ce système de poids atomiques est mieux en harmonie que tous les autres, d'abord avec les données physiques qui servent de contrôle à la détermination des poids atomiques et en second lieu avec les faits chimiques.

Les données physiques dont il s'agit sont :

1° la loi des chaleurs spécifiques;

2° l'isomorphisme;

3° les densités de vapeurs.

I. Les nouveaux poids atomiques se confondent, à trois exceptions près, avec ceux qu'on déduit de la loi de Dulong et Petit. — Il résulte des recherches de M. Regnault que les anomalies constatées dans cette loi et que nous avons indiquées page 24 étaient dues à des déterminations inexactes de la chaleur spécifique de plusieurs corps. Mais d'un autre côté M. Regnault a reconnu aussi que cette loi n'offre pas le degré de rigueur qu'on lui avait d'abord attribué et qu'elle n'est qu'approchée. On en jugera par le tableau suivant :

Noms des corps simples solides.	Chaleurs spécifiques.	Poids atomiques.	Produits des chaleurs spécifiques par les poids atomiques.
Soufre, entre 0° et 100°	0,2026	32	6,483
Sélénium	0,0762	79,5	6,058
Tellure	0,0474	129	6,115
Brome [entre —78° —20]	0,08432	80	6,746
Iode [entre 0° et 100°]	0,05412	127	6,873
Phosphore [entre +10° et +30°]	0,1887	31	5,850
Arsenic	0,08140	75	6,095

Noms des corps simples solides.	Chaleurs spécifiques.	Poids atomiques.	Produits des chaleurs spécifiques par les poids atomiques.
Carbone { graphite	0,200	12	2,400
Carbone { diamant	0,147	12	1,764
Bore cristallisé	0.250	11	2,750
Silicium (moyenne) (1)	0,176	28	4,928
Potassium	0,1695	39,1	6,500
Sodium [entre — 34° et + 7°]	0,2934	23	6,748
Lithium	0,9408	7	6,586
Thallium	0,03355	204	6,844
Magnésium	0,2499	24	5,998
Aluminium	0,2143	27	5,786
Manganèse	0,1217	55	6,693
Fer	0,5138	56	6,115
Zinc	0.09555	65,2	6,230
Cadmium	0,05669	112	6,349
Cobalt	0,1068	59	6,301
Nickel	0,1089 (2)	59	6,424
Tungstène	0,0334	184	6.146
Molybdène	0,0722	96	6,931
Plomb	0,0314	207	6,450
Bismuth	0,0308	210	6,468
Cuivre	0,09515	63,5	6,042
Antimoine	0,05077	122	6,118
Étain	0,05623	118	6,635
Mercure [entre — 77°,5 et — 44°]	0,03247	200	6,494
Argent	0,05701	108	6,157
Or	0,0324	197	6,383
Platine	0,03293	197,5	6,487
Palladium	0,0593	106,5	6,315
Osmium	0,03063	199,2	6,101
Rhodium	0,05803	104,4	6,058
Iridium	0,03259	198	6,453

On voit que seuls le carbone, le silicium et le bore font exception à la loi de Dulong et Petit. Cette circonstance est due sans doute à quelque particula-

(1) Regnault, *Annales de Chimie et de Physique*, 3e série, t. LXIII, p. 24.

(2) Moyenne des déterminations de M. Regnault. *Annales de chimie et de physique*, 3e série, t. LXIII, p. 23.

rité dans la constitution moléculaire que ces corps possèdent à l'état libre, et qui est liée aux divers états allotropiques qu'ils peuvent affecter. Prenons le carbone pour exemple. Ses diverses modifications possèdent diverses chaleurs spécifiques et, par conséquent, divers équivalents thermiques; et tandis que pour les autres éléments les équivalents thermiques se confondent avec les poids atomiques déduits des considérations chimiques, il n'en est pas ainsi pour le carbone. Bien plus on remarque qu'il n'existe aucun rapport simple entre les équivalents thermiques du carbone et son poids atomique 12. Dans le tableau suivant ces équivalents thermiques ont été obtenus en divisant par les chaleurs spécifiques le produit constant 6,4 (1).

	Chaleurs spécifiques.	Équivalents thermiques.	Poids atomique du carbone.
Charbon animal............	0,26085	24,5	
Graphite..................	0,200	32,0	12
Diamant	0,147	43,5	

En outre l'expérience a prouvé que dans ses combinaisons le charbon possède une chaleur spécifique différente de celle qu'il affecte dans ses diverses modifications. Si donc la loi de Dulong et Petit était rigoureusement exacte on devrait dire que, de même que le carbone possède diverses chaleurs spécifiques, suivant qu'il est libre ou combiné et suivant ses différents états allotropiques, de même aussi il possède divers poids atomiques; et ces poids atomiques se confondraient avec les équivalents thermiques indiqués plus haut. Cette conclusion paraît étrange au premier

(1) Moyenne des produits des poids atomiques par les chaleurs spécifiques.

abord. Elle est appuyée néanmoins par les faits intéressants que M. Brodie(1) a découverts concernant l'oxydation du graphite. En traitant ce corps par l'acide nitrique et le chlorate de potasse il a obtenu un acide particulier, l'acide graphitique dans lequel il admet l'existence, non point du carbone mais du graphite comme tel. Il représente la composition de cet acide par la formule $Gr^4H^4O^5$ dans laquelle le graphite possède le poids atomique 33, qui se rapproche beaucoup de l'équivalent thermique 32 indiqué plus haut.

Ainsi les faits chimiques et les considérations relatives à la chaleur spécifique nous porteraient à envisager le carbone libre, comme formant, dans ses divers états, des agrégations de matière différentes de l'atome chimique qui existe dans les combinaisons de ce corps. Ces agrégations, qui sont mises en mouvement par la chaleur, diffèrent par leurs poids relatifs, suivant les états allotropiques du carbone. Elles représentent les atomes physiques du carbone libre, et, pour le graphite au moins, il semble que ces atomes peuvent former des combinaisons spéciales.

Telle est l'interprétation que les faits aujourd'hui connus permettent de donner de l'anomalie que présentent les chaleurs spécifiques du carbone. Rien n'empêche d'étendre cette interprétation au bore et au silicium, si semblables au carbone par la diversité de leurs états allotropiques.

Quant aux autres éléments on voit par le tableau précédent, que les produits de leurs chaleurs spécifiques par leurs poids atomiques sont sensiblement égaux, ce qui revient à dire que les chaleurs spécifiques de leurs atomes sont sensiblement les mêmes. Elles ne sont point rigoureusement les mêmes, à en juger

(1) *Philosophical Transactions for* 1859, p. 249 et *Annales de chimie et de physique*, 3e série, t. LIX, p. 471.

par les résultats des expériences. Mais les différences que l'on a constatées à cet égard peuvent être le résultat de certaines perturbations.

A cet égard il faut considérer, en premier lieu, que les poids atomiques de quelques éléments ne sont pas déterminés avec toute la rigueur désirable. On peut en dire autant, peut-être, des chaleurs spécifiques de quelques corps simples qu'il est difficile d'isoler à l'état de pureté parfaite. D'autre part, ainsi que M. Regnault l'a fait observer (1), la détermination des chaleurs spécifiques des corps solides comporte certaines incertitudes, « car elle renferme plusieurs autres éléments qu'on n'est pas encore parvenu à en séparer; notamment : la chaleur latente de dilatation et une portion de la chaleur latente de fusion que les corps absorbent successivement à mesure qu'ils se ramollissent, souvent longtemps avant la température que l'on regarde comme leur point de fusion. »

De telles influences perturbatrices s'étendent naturellement aux phénomènes relatifs à la chaleur spécifique des corps composés. On a reconnu qu'en général des quantités équivalentes de substances, qui offrent une composition atomique semblable, possèdent aussi la même chaleur spécifique : les produits des chaleurs spécifiques de ces substances par leurs poids atomiques sont sensiblement égaux, et si l'on nomme ce produit « *chaleur atomique* » on peut dire, avec M. Hermann Kopp « que de tels corps possèdent la même chaleur atomique » (2). Néanmoins ce dernier

(1) *Annales de chimie et de physique*, 3e série, t. XXVI, p. 262, 1849.

(2) M. Regnault a exprimé cette loi de la manière suivante : « *Les chaleurs spécifiques des corps composés, présentant les mêmes formules chimiques, sont entre elles en raison inverse de leurs équivalents.* » (*Annales de chimie et de physique*, 3e série, t. XXVI, p. 264.)

savant a constaté quelques exceptions à cette loi. Qu'elles soient dues aux influences perturbatrices dont nous avons parlé, ou à tout autre cause, il n'en est pas moins vrai que la loi dont il s'agit est digne d'attention ; car elle se vérifie pour beaucoup de groupes de corps analogues, à condition qu'on adopte pour les éléments les nouveaux poids atomiques. Ainsi les carbonates



$$RCO^3 = RO,CO^2 \ (1)$$

et les silicates



$$RSiO^3 = RO,SiO^2$$

présentent la même chaleur atomique, si l'on adopte pour le carbone le poids atomique 12, pour le silicium le poids atomique 28. M. Regnault a fait observer depuis longtemps que les chlorures d'étain, de titane, de silicium possèdent sensiblement la même chaleur atomique, à condition qu'on représente la composition du chlorure de silicium par la formule $Si\,Cl^4$ (2), et qu'on attribue, par conséquent, au silicium le poids atomique 28. Voici les chiffres qui le démontrent :

	Chaleurs spécifiques.	Poids moléculaires.	Produits.
Chloride d'étain............	0,1413	260	36,7
— de titane..........	0,1813	192	84,8
— de silicium........	0.1907	170	32,4

C'est ainsi que les considérations relatives à la cha-

(1) Il en est de même, d'après M. Hermann Kopp, pour les nitrates et les chlorates $RAz\Theta^3$ et $RCl\Theta^3$, les perchlorates et les permanganates $RCl\Theta^4$ et $RMn\Theta^4$, les sulfates et les chromates $RS\Theta^4$ et $RCr\Theta^4$.

(2) *Annales de chimie et de physique*, 3e série, t. IX. p. 341, 1843.

leur spécifique de quelques composés du carbone et du silicium justifient les poids atomiques attribués à ces éléments qui, à l'état libre, font exception à la loi de Dulong et Petit.

Lorsqu'on compare les chaleurs atomiques d'un grand nombre de composés on reconnaît qu'elles sont formées par la somme des chaleurs atomiques des éléments. En effet, les produits C.A des chaleurs spécifiques par les poids atomiques (moléculaires) sont sensiblement égaux à $n \times 6,4$; n exprimant le nombre des atomes élémentaires contenus dans un composé possédant la chaleur spécifique C et le poids moléculaire A ; 6, 4 étant la chaleur atomique moyenne des corps simples telle qu'on la déduit du tableau de la page 46. On a donc l'expression

$$n \times 6,4 = C.A \quad (1)$$

Dans quelques cas cette relation peut servir de vérification indirecte pour les poids atomiques. Prenons un exemple. Le poids atomique du mercure est-il 100 ou 200?

Dans le premier cas, si nous représentons 100 de mercure par le symbole Hg, les chlorures, bromures et iodures mercureux et mercuriques renferment :

Composés mercureux.	Composés mercuriques.
Hg^2Cl	$HgCl$
Hg^2Br	$HgBr$
Hg^2I	HgI

Dans le second cas, si nous représentons 200 de

(1) Hermann Kopp. *Comptes-rendus*, t. LVI. p. 1254.

mercure par le symbole barré Hg (1), ils sont formés de

Composés mercureux.	Composés mercuriques.
Hg^2Cl^2 (2)	$HgCl^2$
Hg^2Br^2	$HgBr^2$
Hg^2I^2	HgI^2

A en juger d'après les chaleurs spécifiques de ces composés, ce sont les secondes formules qui expriment la composition atomique de ces chlorures. En effet, dans ce cas on a $n = 4$ pour les composés mercureux et $n = 3$ pour les composés mercuriques, et les chaleurs atomiques qu'on peut calculer, d'après la formule précédente, sont sensiblement égales à celles qu'on déduit directement des chaleurs spécifiques données par l'expérience.

Formules.	Chaleurs spécifiques.	Poids moléculaires. — $Hg = 200$	Produits des chaleurs spécifiques par les poids moléculaires. — Chaleurs atomiques expérimentales.	Chaleurs atomiques calculées. — $n \times 6,4$
$HgCl^2$.. :	0,0689	271	18,67	19,2
HgI^2....	0,0420	454	19,06	19,2
Hg^2Cl^2..	0,05205	471	24,51	25,6
Hg^2I^2...	0,0385	654	25,83	25,9

Il est à remarquer toutefois que cette relation si

(1) Les symboles barrés représentent des poids atomiques doubles des équivalents. (Voir plus loin).

(2) Ou HgCl, HgBr, HgI. Ce sont ces dernières formules qu'adopte M. Cannizzaro. Nous préférons les formules doublées, pour des

simple entre la chaleur atomique d'un composé et les chaleurs atomiques des éléments qu'il renferme ne se vérifie pas, d'après M. Hermann Kopp, pour tous les composés. Elle est exacte pour les chlorures, bromures et iodures. Nous venons de voir que l'iode et le mercure, par exemple, possèdent dans l'iodure de mercure la même chaleur atomique que celle qu'ils possèdent à l'état de liberté. Mais il n'en est pas toujours ainsi. La règle précédente n'est donc pas susceptible d'une application générale.

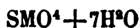
II. Le nouveau système de poids atomiques est en harmonie avec la loi de l'isomorphisme. — En effet les corps isomorphes sont représentés par des formules analogues. Ainsi le sulfure cuivreux, qui est isomorphe avec le sulfure d'argent Ag^2S, est représenté par la formule Cu^2S (1) tandis que Gerhardt lui attribuait la formule Cu^4S (2).

Le sulfate d'argent et le sulfate de sodium anhydre reçoivent les formules analogues



$$SAg^2O^4 \quad \text{et} \quad SNa^2O^4$$

Les sulfates isomorphes de la série magnésienne sont représentés par la formule



$$SMO^4 + 7H^2O$$

raisons que nous exposerons plus tard. Il est évident d'ailleurs, que si les considérations sur les chaleurs spécifiques des composés dont il s'agit peuvent fixer notre choix, en ce qui concerne le poids atomique du mercure, elles ne jettent aucune lumière sur la question de savoir s'il faut doubler ou non les formules des composés mercureux. Si on les double, comme nous l'avons fait, on multiplie en réalité par 2 chacun des membres de l'équation

$$n \times 6,4 = C.A.$$

(1) Cu = 63, 5 ; S = 32.
(2) Cu = 31,75 ; S = 32.

Les sulfates doubles de la même série reçoivent la formule


$$SMO^4 + SR^2O^4 + 6H^2O$$

Enfin la composition des aluns est représentée par la formule


$$S^3R^2O^{12} + SR^2O^4 + 24H^2O$$

III. Le nouveau système de poids atomiques est en harmonie avec les relations qui existent entre les densités des gaz et des vapeurs et leurs poids moléculaires. — 1° Considérons d'abord les relations découvertes par Gay-Lussac entre les densités des gaz simples et leurs poids atomiques. Sauf quelques exceptions, ces densités sont proportionnelles aux poids atomiques, de telle sorte que si, au lieu d'être rapportées à l'air, elles étaient rapportées à l'hydrogène, pris pour unité, les mêmes nombres exprimeraient les densités et les poids atomiques. Le tableau suivant fait voir qu'il en est ainsi (1) :

Noms des corps simples.	Densités des gaz ou des vapeurs rapportées à l'air.	Densités rapportées à l'hydrogène.	Poids atomiques.
Hydrogène..........	0,0693	1	1
Oxygène............	1,1056	15,9	16
Azote..............	0,9714	14,0	14
Soufre (à 1000°).....	2,22	32,0	32
Chlore.............	2,44	35,2	35,5
Brome.............	5.393	77,8	80
Iode...............	8,716	125,8	127

C'est sur cette corrélation remarquable entre les

(1) Pour rapporter les densités des gaz à celle de l'hydrogène, il suffit de les multiplier par $14,44 = \frac{1}{0,0693}$ qui est le rapport de la densité de l'air à celle de l'hydrogène.

densités et les poids atomiques qu'est fondée principalement cette célèbre proposition d'Ampère et de Berzelius : *volumes égaux des gaz renferment le même nombre d'atomes*. Un atome des gaz précédents répond à un volume. Nous verrons que, légèrement modifiée, cette proposition s'applique aussi aux gaz composés.

Mais nous ne devons pas passer sous silence les exceptions que l'on a constatées à la loi précédente. Le phosphore, l'arsenic, le mercure, le cadmium s'en écartent. Les densités de leurs vapeurs, rapportées à celle de l'hydrogène, ne se confondent point avec leurs poids atomiques ; elles présentent seulement un rapport simple avec ces mêmes poids atomiques.

Voici les chiffres qui le démontrent :

Noms des corps simples.	Densités de vapeur rapportées à l'air.	Densités de vapeur rapportées à l'hydrogène.	Poids atomiques.
Phosphore...........	4,42	63,8	31
Arsenic.............	10,6	153	75
Cadmium............	3,94	56,9	112
Mercure.............	6,976	100,7	200

On voit que les densités de vapeur du phosphore et de l'arsenic conduiraient à des poids atomiques doubles de ceux qu'on admet pour ces éléments, et que, au contraire, les densités de vapeur du cadmium et de l'arsenic donneraient des poids atomiques moitié moins grands que ceux que nous avons admis. En d'autres termes, les deux premières densités de vapeur sont deux fois trop fortes ; les deux secondes sont deux fois trop faibles, et tandis que les atomes des autres gaz correspondent à 1 volume, ceux du phosphore et de l'arsenic correspondent à $\frac{1}{2}$ volume ; ceux de mercure et du cadmium correspondent à deux volumes.

Pour le phosphore et pour l'arsenic, l'anomalie est

de même nature que celle que présente la vapeur du soufre à 500°; mais les vapeurs des deux premiers éléments ne paraissent pas, comme celle du soufre, se détendre à des températures plus élevées, de manière à être ramenées à la densité normale. Il est possible d'ailleurs que ce phénomène de *détente* ne commence, pour ces vapeurs trop condensées, qu'à des températures inaccessibles à nos moyens d'investigation.

Le mercure et le cadmium, auquel il faut joindre probablement le zinc, présentent une anomalie inverse; leurs vapeurs sont trop peu condensées, à l'état de libre.

Nous essayerons plus loin d'interpréter ce fait en comparant ces métaux à certains radicaux de la chimie organique qui offrent une particularité analogue. Actuellement il nous reste à montrer que ces exceptions ne sont pas un embarras pour la théorie. On les constate lorsqu'on considère les corps dont il s'agit à l'état libre; elles disparaissent lorsqu'on considère ces mêmes corps dans leurs composés les mieux définis. Dans leurs combinaisons avec l'hydrogène, le chlore, le brome, l'iode et avec les radicaux organiques, les corps en question, savoir le phosphore, l'arsenic, le mercure, le zinc, offrent la densité de vapeur normale. Pour montrer qu'il en est ainsi, il convient de rappeler et de bien définir les relations qui existent entre la composition atomique des corps composés et leurs densités à l'état de gaz ou de vapeur.

2° Ces relations sont de la nature la plus simple et on peut les exprimer en disant : *que volumes égaux des gaz renferment le même nombre de molécules* dans des conditions identiques de température et de pression, et que, par conséquent, *les poids moléculaires des corps composés sont proportionnels à leurs densités, à l'état de gaz ou de vapeur.* C'est la proposition d'Ampère et

de Berzelius légèrement modifiée dans son énoncé, et qui s'applique, dans cette nouvelle forme, aux gaz simples comme aux gaz composés. Il s'agit ici de *molécules* et non pas d'atomes, car il est évident que les gaz composés ne renferment pas toujours, sous le même volume, le même nombre d'atomes, dans le sens que nous avons attribué à ce mot. En effet, nous savons que 2 volumes d'acide chlorhydrique renferment 1 volume ou 1 atome de chlore et 1 volume ou 1 atome d'hydrogène, c'est-à-dire 2 atomes élémentaires; tandis que 2 volumes d'ammoniaque renferment 1 volume ou 1 atome d'azote et 3 volumes ou 3 atomes d'hydrogène, c'est-à-dire, en tout, 4 atomes élémentaires. L'expérience nous apprend, d'un autre côté, que 2 volumes d'acide chlorhydrique se combinent avec 2 volumes d'ammoniaque. Nous sommes ainsi conduits à envisager la quantité d'acide chlorhydrique qui renferme 1 atome de chlore et 1 atome d'hydrogène et qui correspond à 2 volumes, comme représentant 1 molécule de cet acide, et à envisager la quantité d'ammoniaque qui renferme 1 atome d'azote et 3 atomes d'hydrogène et qui correspond à 2 volumes comme représentant 1 molécule d'ammoniaque. Ainsi l'acide chlorhydrique et l'ammoniaque renferment, sous le même volume, un nombre égal de molécules et il en est ainsi des autres gaz composés.

Pour l'acide chlorhydrique et l'ammoniaque, que nous continuons à prendre comme exemples, les poids moléculaires correspondent par conséquent aux poids de 2 volumes de chacun des gaz, c'est-à-dire à leur double densité, car la densité représente le poids de 1 volume (ou de l'unité de volume). Si donc les densités de ces deux gaz étaient exprimées par rapport à l'hydrogène, qui représente l'unité dans le système des poids atomiques, il suffirait de doubler les nom-

bres exprimant ces densités pour obtenir les poids moléculaires. Cela revient à dire que pour trouver ceux-ci il faudra multiplier les densités, déterminées par rapport à l'air, par deux fois le rapport de la densité de l'air à la densité de l'hydrogène, c'est-à-dire par

$$2 \times \frac{1}{0,0693} = \frac{2}{0,0693} = 28,88 \text{ (1)}$$

Effectuons en conséquence les calculs que nous venons d'indiquer, non-seulement pour les corps composés, mais encore pour les éléments, et groupons les corps de manière à faire ressortir certaines analogies. Nous trouverons ainsi les poids moléculaires de tous ces corps; nous pourrons construire leurs formules; nous pourrons vérifier si les poids atomiques déduits des densités de vapeur des corps composés, se confondent avec ceux que nous avons admis précédemment. Dans le tableau suivant les chiffres inscrits dans la troisième colonne représentent les doubles densités

(1) On peut établir ce facteur par un autre raisonnement : volumes égaux des gaz simples ou composés renferment le même nombre de molécules; donc, les poids moléculaires sont proportionnels aux densités. Ainsi, la densité de l'acide chlorhydrique est à la densité de l'hydrogène, comme le poids moléculaire de l'acide chlorhydrique est au poids moléculaire de l'hydrogène : ce dernier est = 2, car il correspond à deux atomes. Le poids moléculaire de l'acide chlorhydrique se déduit, par conséquent, de la proportion suivante :

$$\frac{1,247}{0,0693} = \frac{x}{2} \quad \text{d'où} \quad x = 1,247 \times \frac{2}{0,0693}$$

Ainsi, pour trouver les poids moléculaires, il suffit de multiplier les densités par le rapport constant $\frac{2}{0,0693} = 28,88$. Le numérateur 2 représente ici le poids moléculaire de l'hydrogène. Nous avons indiqué plus haut les considérations qui ont amené Ampère, M. Dumas et Gerhardt à envisager l'hydrogène libre c'est-à-dire la molécule d'hydrogène comme formée de 2 atomes. Le même point de vue a été appliqué à d'autres corps simples.

des substances volatiles, rapportées à l'hydrogène; ces chiffres concordent sensiblement avec ceux qui sont inscrits dans la quatrième colonne et qui représentent les poids moléculaires déduits des considérations chimiques.

Noms des corps.	Densités.	Doubles densités rapportées à l'hydrogène.	Poids moléculaires.	Formules.
Hydrogène	0,0693	2,	2	H^2
Chlore	2,44	70,5	71	Cl^2
Brome	5,54	159,0	160	Br^2
Iode	8,716	251,7	254	I^2
Cyanogène	1,806	52,1	52	Cy^2
Méthyle	1,0365	29,9	30	Me^2
Hydrure de méthyle	0,558	16,1	16	MeH
Éthyle	2,0462	59,09	58	Et^2
Oxygène	1,1056	31,9	32	O^2
Soufre	2,22	63,5	64	S^2
Eau	0,6235	18,0	18	H^2O
Hydrogène sulfuré	1,1912	34,4	34	H^2S
Acide sulfureux	2,234	64,5	64	SO^2
Acide sulfurique	2,763	79,8	80	SO^3
Azote	0,9714	28,0	28	Az^2
Protoxyde d'azote	1,527	44,1	44	Az^2O
Bioxyde d'azote	1,038	29,98	30	AzO
Acide hypoazotique	1,72	49,5	46	AzO^2
Méthylamine	1,08	31,19	31	$AzMeH^2$
Ammoniaque	0,591	17,07	17	AzH^3
Phosphore	4,42	127,6	62	Ph^4 (1).

1. On voit que les poids moléculaires du phosphore et de l'arsenic, tels qu'ils se déduisent de leurs densités de vapeur, sont doubles de ceux que l'analogie de ces corps avec l'azote conduit à leur attribuer. Tandis que la molécule de l'azote libre est $Az^2 = 2$ vol., les molécules du phosphore et de l'arsenic libres sont Ph^4 et $As^4 = 2$ vol.

Noms des corps.	Densités de vapeur.	Doubles densités rapportées à l'hydrogène.	Poids moléculaires.	Formules.
Hydrogène phosphoré.......	1,184	34,2	34	PhH^3
Protochlorure de phosphore..	4,742	136,9	137.5	$PhCl^3$
Oxychlorure de phosphore...	5,3	153,1	153,5	$PhOCl^3$
Arsenic..................	10,6	306	150	As^4 (1)
Hydrogène arsénié..........	2,695	77,8	78	AsH^3
Chlorure d'arsenic..........	6,3006	181,9	181,5	$AsCl^3$
Iodure d'arsenic............	16,1	464,9	456	AsI^3
Triéthylarsine.............	5,61	162,0	162	$AsEt^3$
Cacodyle (arsén-biméthyle)..	7,1	205,0	210	As^2Me^4
Oxyde de carbone..........	0,967	27,9	28	CO
Acide carbonique...........	1,529	44,1	44	CO^2
Gaz des marais............	0,559	16,1	16	CH^4
Gaz chloroxycarbonique (chlorure de carbonyle)........	3,399	98,2	99	$COCl^2$
Chlorure de carbone........	5,415	156,4	154	CCl^4
Sulfure de carbone.........	2,645	76,4	76	CS^2
Chlorure de silicium.........	5,939	171,5	170	$SiCl^4$
Silicium-éthyle............	5,13	148,1	144	$SiEt^4$
Fluorure de silicium........	3,600	103,9	104	$SiFl^4$
Silicate tétréthylique.......	7,325	211,5	208	$Si(EtO)^4$
Perchlorure d'étain.........	9,199	265,7	260	$SnCl^4$
Stannotétréthyle (stannéthide)	8,021	231,6	234	$SnEt^4$
Stannodiéthyle-diméthyle ...	6,838	197,5	206	$Sn\left\{\begin{matrix}Et^2\\Me^2\end{matrix}\right.$
Chlorure de stannotriéthyle (de sesquistannéthyle)...	8,430	243,4	240,5	$Sn\left\{\begin{matrix}Et^3\\Cl\end{matrix}\right.$
Bromure de stannotriéthyle..	9,924	286,6	285	$Sn\left\{\begin{matrix}Et^3\\Br\end{matrix}\right.$
Iodure de stannotriméthyle..	10.32	298	290	$Sn\left\{\begin{matrix}Me^3\\I\end{matrix}\right.$
Dichlorure de stannodiéthyle.	8,710	251,5	247	$Sn\left\{\begin{matrix}Et^2\\Cl^2\end{matrix}\right.$
Dibromure de stannodiéthyle.	11,64	336,1	336	$Sn\left\{\begin{matrix}Et^2\\Br^2\end{matrix}\right.$

(1) Voir la note de la page 59.

Noms des corps.	Densités de vapeur.	Doubles densités rapportées à l'hydrogène.	Poids moléculaires.	Formules.
Chlorure de zirconium.......	8,15	235,4	331	$ZrCl^4$
Chlorure de titane..........	6,836	197,4	192	$TiCl^4$
Chlorure de bore...........	3,942	113,7	117,5	$BoCl^3$
Bromure de bore...........	8,78	253,6	251	$BoBr^3$
Fluorure de bore...........	2,3694	68,4	68	$BoFl^3$
Borotriéthyle..............	3,4006	98,2	98	$BoEt^3$
Borotriméthyle.............	1,9314	55,8	56	$BoMe^3$
Borate triméthylique........	3,59	103,7	104	$Bo(MeO)^3$
Borate triéthylique.........	5,14	148,4	146	$Bo(EtO)^3$
Chlorure de vanadium......	6,14	177,3	175	VCl^3
Chlorure d'antimoine........	7,8	225,3	228,5	$SbCl^3$
Triéthylstibine (stibéthyle)..	7,23	208,8	209	$SbEt^3$
Chlorure de bismuth........	11,35	327,8	316,5	$BiCl^3$
Acichloride de chrome......	5,5	158,8	156,5	CrO^2Cl^2
Chlorure d'aluminium.......	9,34	269,7	268	Al^2Cl^6
Bromure d'aluminium.......	18,62	537,7	535	Al^2Br^6
Iodure d'aluminium.........	27,0	779,8	817	Al^2I^6
Perchlorure de fer..........	11,39	328,9	325	Fe^2Cl^6
Acide osmique.............	8,89	256,7	263,2	OsO^4
Zinc-éthyle...............	4,259	123	123	$ZnEt^2$
Mercure..................	6,976	201,4	200	Hg''
Chlorure mercurique........	9,8	283	271	$HgCl^2$
Bromure mercurique........	12,16	351,2	360	$HgBr^2$
Iodure mercurique..........	15,9	459,2	454	HgI^2
Mercurodiméthyle..........	8,29	239,4	230	$HgMe^2$
Mercurodiéthyle............	9,97	287,9	258	$HgEt^2$
Chlorure mercureux.........	8,21	237,1	235,5	HgCl (1)
Bromure mercureux.........	10,14	292,8	280	HgBr
Éthylène..................	0,9784	28,2	28	$[C^2H^4]''$
Chlorure d'éthylène.........	3,4434	99,4	99	$[C^2H^4]''Cl^2$

(1) Voir page 161.

Les résultats qui sont consignés dans le tableau précédent suggèrent les remarques suivantes :

Premièrement, si la loi d'Ampère s'applique aux corps simples comme aux corps composés, considérés à l'état de gaz ou de vapeur, il en résulte que les molécules des uns et des autres correspondent à 2 volumes de vapeur.

Secondement, les exceptions à cette loi qu'on constate à l'égard de quelques corps simples ne s'appliquent point aux composés volatils de ces mêmes corps. Le phosphore, l'arsenic, le mercure, le cadmium, le zinc, dans leurs combinaisons avec l'hydrogène, le chlore, le brome, l'iode et les radicaux organiques, offrent des densités de vapeur telles que les poids atomiques qu'on peut en déduire, conformément à la loi d'Ampère, se confondent avec les poids atomiques fondés sur les considérations chimiques.

Troisièmement, les poids moléculaires qu'on peut déduire, conformément à cette loi, des densités d'un grand nombre de combinaisons, se confondent avec les poids moléculaires déduits des considérations chimiques, à condition qu'on prenne pour les poids atomiques d'un grand nombre d'éléments des nombres qui soient en harmonie avec la loi de Dulong et de Petit.

Développons ces divers points.

I. Les poids moléculaires de tous ces corps sont rapportés à celui de l'hydrogène, qui est 2. La molécule de l'hydrogène est donc formée de deux atomes, et il en est ainsi des molécules du chlore, du brome, de l'iode, de l'oxygène, du soufre, de l'azote. Tous ces corps constituent, à l'état libre, des combinaisons

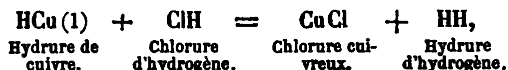
d'un atome avec un autre atome de la même espèce; leurs formules moléculaires sont



$$H^2 \quad Cl^2 \quad Br^2 \quad P^2 \quad O^2 \quad S^2 \quad Az^2.$$

Ceci est un développement de l'hypothèse que Ampère et M. Dumas avaient appliquée à l'hydrogène et au chlore, et qui est fondée sur une interprétation ingénieuse de la réaction qui détermine la combinaison de ces deux éléments et qui donne lieu à la formation de l'acide chlorhydrique. Nous avons déjà indiqué cette hypothèse (page 38) qui a été adoptée et développée par Gerhardt; comme elle offre une haute importance, il est nécessaire de la fortifier par d'autres considérations, tirées du domaine de la chimie pure.

Quelques personnes se refusent à admettre qu'un corps puisse se combiner avec lui-même, que l'hydrogène pur puisse constituer à l'état libre de l'hydrure d'hydrogène. Rien n'est pourtant plus conforme à certaines réactions auxquelles l'hypothèse dont il s'agit peut seule prêter une explication satisfaisante. Considérons d'abord l'hydrogène. J'ai découvert en 1843 une combinaison de ce corps avec le cuivre, combinaison qui donne avec l'acide chlorhydrique une réaction remarquable : il y a formation de chlorure cuivreux et dégagement tumultueux d'hydrogène. Or, on sait que l'acide chlorhydrique n'est point décomposé par le cuivre; comment donc le serait-il par une combinaison de cuivre et d'hydrogène, si à l'affinité du cuivre pour le chlore ne venait se joindre l'affinité de l'hydrogène pour l'hydrogène? Ainsi envisagée, cette réaction devient une double décomposition, et chacun est frappé de la simplicité de cette interprétation :

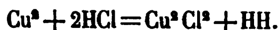


$$HCu\,(1) + ClH = CuCl + HH,$$

Hydrure de cuivre. — Chlorure d'hydrogène. — Chlorure cuivreux. — Hydrure d'hydrogène.

Au contraire, cette réaction est inexplicable si l'on considère l'hydrogène libre comme formé d'un seul atome. En effet, si le cuivre à lui tout seul est incapable de décomposer l'acide chlorhydrique, à plus forte raison, il en devrait être de même avec l'hydrure de cuivre; car dans le premier cas, pour que l'acide chlorhydrique se décompose, il n'y a qu'une seule affinité à vaincre, celle du chlore pour l'hydrogène; dans le second cas, il y en a deux; car à cette première affinité vient s'ajouter celle du cuivre pour l'hydrogène, et si petite que soit cette dernière, il faudrait la considérer comme un nouvel obstacle. En un mot, si le cuivre ne décompose pas l'acide chlorhydrique, l'hydrure de cuivre devrait le décomposer moins encore.

Mais, dira-t-on, l'hypothèse de la dualité de la molécule d'hydrogène est insuffisante pour expliquer la différence des deux réactions dont il s'agit; car enfin si l'hydrogène, pour se dégager à l'état libre, a besoin de se combiner avec lui-même, pourquoi donc cette affinité de l'hydrogène pour l'hydrogène ne s'exercerait-elle pas dans le cas du cuivre et de l'acide chlorhydrique? Il suffirait pour cela que deux molécules d'acide chlorhydrique agissent sur une molécule de cuivre :



$$Cu^2 + 2HCl = Cu^2Cl^2 + HH.$$

Telle est l'objection : elle est écartée par les considérations sur la polarité des éléments qui ont été

(1) Cu = 63,5.

présentées d'abord par M. Brodie (1), et sur lesquelles M. Schoenbein a beaucoup insisté dans ces dernières années.

L'hydrogène de l'hydrure de cuivre montre une si grande tendance à s'unir à l'hydrogène de l'acide chlorhydrique par la raison qu'il se trouve, dans ces deux combinaisons, dans un état de polarité opposé. L'hydrogène de l'acide chlorhydrique est positif par rapport à l'hydrogène de l'hydrure de cuivre :



$$\mathrm{Cu\overset{-}{H}+\overset{+}{H}Cl=\overset{-}{H}\overset{+}{H}+CuCl.}$$

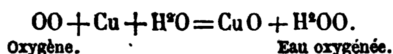
Des considérations analogues s'appliquent à la molécule de l'oxygène libre. Il est des réactions qu'on ne peut interpréter qu'en admettant la dualité de cette molécule, formée, comme celle de l'hydrogène, de deux atomes. Et ces réactions ont pour objet : 1° la décomposition de la molécule d'oxygène, et 2° la reconstitution de la molécule d'oxygène.

1. On sait que l'oxygène et l'azote se combinent difficilement sous l'influence de l'étincelle électrique; mais d'après une observation ancienne de Cavendish, confirmée par Lavoisier et par Berzelius, la combinaison de ces deux corps s'effectue aisément en présence de l'hydrogène. Ainsi il se forme une quantité notable d'acide nitrique lorsqu'on fait brûler dans l'oxygène un mélange d'hydrogène et d'azote. Voici, selon moi, l'interprétation du fait :

La molécule OO étant attaquée par l'hydrogène, 1 atome d'oxygène O se combine avec H^2; l'autre atome d'oxygène, qui se trouve en quelque sorte à l'état naissant, se combine avec l'azote.

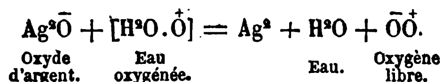
(1) *Philosophical Transactions*, 1850, part. II, p. 759, et *Annales de chimie et de physique*, 3e série, t. LX, p. 231.

M. Schœnbein (1) a découvert récemment ce fait important que l'oxydation de certains métaux donne lieu à la formation de petites quantités d'eau oxygénée. Ici encore on peut admettre qu'il y a décomposition de la molécule d'oxygène et qu'un atome d'oxygène se porte, à l'état naissant, sur l'eau pour former de l'eau oxygénée :

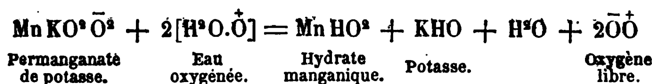


$$\underset{\text{Oxygène.}}{OO} + Cu + H^2O = CuO + \underset{\text{Eau oxygénée.}}{H^2OO}.$$

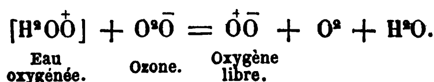
2. On connaît, d'un autre côté, les réductions remarquables qui sont effectuées par l'eau oxygénée. Thenard a constaté la réduction de l'oxyde d'argent par ce singulier agent. M. Brodie, et longtemps après lui M. Schœnbein, ont découvert un grand nombre de réactions analogues, où l'on voit des corps saturés d'oxygène réduire l'eau oxygénée et se réduire par elle. Ainsi, lorsqu'on ajoute de l'eau oxygénée à une solution de permanganate de potasse, on observe un dégagement tumultueux d'oxygène et la formation d'un précipité brun d'hydrate manganique. L'eau oxygénée est décomposée en même temps. Une réduction plus curieuse, peut-être, est celle de l'ozone par l'eau oxygénée. On peut interpréter ces faits à l'aide des équations suivantes :



$$\underset{\text{Oxyde d'argent.}}{Ag^2\bar{O}} + \underset{\text{Eau oxygénée.}}{[H^2O.\overset{+}{O}]} = Ag^2 + \underset{\text{Eau.}}{H^2O} + \underset{\text{Oxygène libre.}}{\bar{O}\overset{+}{O}}.$$



$$\underset{\text{Permanganate de potasse.}}{MnKO^2\bar{O}^2} + \underset{\text{Eau oxygénée.}}{2[H^2O.\overset{+}{O}]} = \underset{\text{Hydrate manganique.}}{MnHO^2} + \underset{\text{Potasse.}}{KHO} + H^2O + \underset{\text{Oxygène libre.}}{2\bar{O}\overset{+}{O}}$$



$$\underset{\text{Eau oxygénée.}}{[H^2O\overset{+}{O}]} + \underset{\text{Ozone.}}{O^2\bar{O}} = \underset{\text{Oxygène libre.}}{\overset{+}{O}\bar{O}} + O^2 + H^2O.$$

(1) *Annales de chimie et de physique*, 3e série, t. LIX, p. 103.

Ces dernières réactions sont particulièrement significatives, car on ne comprendrait pas qu'un corps saturé d'oxygène pût en réduire un autre, qui est dans le même état, si l'oxygène de l'un ne possédait pas une certaine affinité pour l'oxygène de l'autre.

M. Schœnbein admet que l'oxygène est formé par la combinaison d'un oxygène négatif et d'un oxygène positif; en cela son opinion vient à l'appui des observations qui viennent d'être présentées; mais quand il suppose que l'oxygène négatif $\bar{O}$ constitue, à l'état de liberté, l'ozone; que l'oxygène positif $\overset{+}{O}$ constitue, à l'état libre, le corps qu'il nomme antozone, il avance une hypothèse ingénieuse mais gratuite, car il n'en a donné aucune démonstration. Bien plus, il se met en contradiction avec des faits reconnus exacts. On sait, en effet, que MM. Andrews et Tait ont prouvé que l'ozone est de l'oxygène condensé (1), et que l'interprétation la plus rationnelle de leurs expériences consiste à admettre, avec M. Odling (2), que l'ozone représente de l'eau oxygénée H^2O^2, dont l'hydrogène est remplacé par une quantité équivalente d'oxygène. Les expériences récentes de M. Soret (3) semblent venir à l'appui de cette manière de voir.

Mais revenons aux poids moléculaires. Les considérations qui viennent d'être présentées me semblent fortifier cette proposition importante que deux atomes de certains corps simples peuvent se combiner entre eux, pour former une molécule. Voici un nouvel argument à l'appui de cette thèse, et il est tiré

(1) *Annales de chimie et de physique*, 3e série, t. LII, p. 333, et t. LXII, p. 101.

(2) *A Manual of chemistry*, by William Odling. London, 1861, p. 94.

(3) *Sur les relations volumétriques de l'ozone* (*Bibliothèque universelle* et *Revue suisse*, t. XVIII, sept. 1863.

d'un autre ordre de faits. On sait que les radicaux de la chimie organique peuvent être considérés, sous certains rapports, comme les analogues des éléments de la chimie minérale. Or, qu'arrive-t-il lorsque, dans l'iodure d'éthyle, on sépare l'iode du radical éthyle C^2H^5? Celui-ci se combine avec lui-même pour former ce qu'on nomme l'éthyle libre



$$C^2H^5 + C^2H^5 = C^4H^{10}.$$

Rappelons ici que MM. Favre et Silbermann, dans leurs recherches classiques sur les chaleurs produites par les combinaisons chimiques, ont émis les premiers l'idée que la molécule d'oxygène libre est formée de deux atomes (1). D'un autre côté on sait que M. Clausius a été conduit, par des considérations mécaniques sur la constitution des gaz, à admettre « que la force qui préside aux combinaisons chimiques et qui consiste probablement en une sorte de polarité des atomes, s'exerce déjà dans les corps simples, et que dans ces derniers aussi, plusieurs atomes peuvent se combiner en une molécule. »

Le cas le plus simple, et par conséquent le plus vraisemblable, dit-il, serait celui où 2 atomes formeraient

(1) *Comptes rendus*, t. XXIII, p. 200, 1846. MM. Favre et Silbermann ont démontré que le charbon, en brûlant dans le protoxyde d'azote, dégage plus de chaleur qu'en brûlant dans l'oxygène. D'après eux, l'interprétation la plus naturelle de ce fait consiste à admettre que, dans les deux expériences, une combinaison chimique se détruit tandis qu'une autre se forme; et que l'effet thermique produit est la différence entre la quantité de chaleur dégagée par la combinaison du charbon avec l'oxygène, et la quantité de chaleur absorbée par la décomposition de l'oxyde d'oxygène, dans le premier cas, de l'oxyde d'azote, dans le second. Et si l'effet thermique est moindre pour l'oxygène que pour le protoxyde d'azote, cela est dû à cette circonstance que l'oxyde d'oxygène (la molécule d'oxygène OO) absorbe plus de chaleur pour se décomposer que la molécule de protoxyde d'azote.

une molécule. Ainsi, dans le cas de l'oxygène ou de l'azote, on peut supposer que la force chimique qui réside dans 1 atome s'exerce sur un second atome dans la molécule de ces gaz (1).

II. Le phosphore, l'arsenic, le mercure, le cadmium font exception à la règle précédente. Le poids de 2 volumes de vapeur de phosphore ou d'arsenic (la double densité rapportée à l'hydrogène), représente non pas 2 atomes mais 4 atomes de phosphore ou d'arsenic. Le poids de 2 volumes de vapeur de mercure ou de cadmium, représente non pas 2 atomes, mais 1 atome de mercure ou de cadmium. On peut se demander si ces exceptions sont dues à quelque anomalie ou à quelque erreur dans la fixation des poids atomiques. La première interprétation est la vraie selon nous. L'analogie bien constatée entre l'azote, le phosphore et l'arsenic, ne permet aucun doute sur le véritable poids atomique de ces derniers éléments. 2 volumes de gaz ammoniac se combinent à 2 volumes d'acide iodhydrique pour former de l'iodhydrate d'ammoniaque. 2 volumes d'hydrogène phosphoré se combinent avec 2 volumes d'acide iodhydrique pour former de l'iodhydrate d'hydrogène phosphoré. 2 volumes de gaz ammoniac équivalent donc à 2 volumes d'hydrogène phosphoré; et si 2 volumes de gaz ammoniac représentent 1 molécule, renfermant 1 atome d'azote, 2 volumes d'hydrogène phosphoré, représentent 1 molécule, renfermant 1 atome de phosphore. Si l'ammoniaque est AzH^3, l'hydrogène phosphoré et l'hydrogène arsénié sont PhH^3 et AsH^3 et non pas $Ph^{\frac{1}{4}}H^3$

(1) *Poggendorff's Annalen*, t. C, p. 369; *Annales de chimie et de physique*, 3e série, t. L, p. 505.

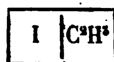
et AsH^3. Ces dernières formules correspondent à la densité de vapeur anomale du phosphore et de l'arsenic. Tout nous prouve qu'il faut les rejeter et adopter les premières. Il en résulte que dans leurs combinaisons avec l'hydrogène (et nous pouvons ajouter avec le chlore, le brome, l'iode, les radicaux organiques) le phosphore et l'arsenic affectent la densité de vapeur normale qui serait en harmonie avec la loi d'Ampère. Cela résulte des chiffres qui sont inscrits dans le tableau des pages 59 et 60, où les poids moléculaires des combinaisons volatiles dont il s'agit, déduits des vrais poids atomiques [31 et 75], se confondent avec les doubles densités rapportées à l'hydrogène.

Le mercure, le cadmium, et sans doute aussi le zinc, présentent dans leurs densités de vapeur l'anomalie opposée : leur molécule se confond avec leur atome; car le poids de 2 volumes de vapeur de mercure = 200 (rapporté à l'hydrogène), qui devrait être le poids moléculaire du mercure, est en réalité son poids atomique, tel qu'on le déduit de sa chaleur spécifique et des considérations chimiques. Et ce qui prouve que ce poids atomique est le véritable, c'est qu'il est en harmonie avec les poids moléculaires d'un grand nombre de combinaisons mercurielles volatiles, telles qu'on les déduit de leurs densités de vapeur. On peut s'en convaincre par les chiffres inscrits au tableau de la page 61.

Au reste l'anomalie dont il s'agit, si anomalie il y a, se retrouve dans certains radicaux organiques, comparables au mercure et au cadmium. Ceci mérite un mot d'explication.

Lorsque l'iode se sépare de l'éthyle dans l'iodure d'éthyle, un groupe éthyle prend la place de l'iode dans l'iodure et se combine avec un autre groupe éthyle de manière à constituer ce qu'on nomme l'é-

thyle libre, qui occupe précisément le même volume que l'iodure d'éthyle, à l'état de vapeur.

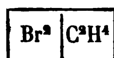


2 volumes d'iodure d'éthyle.

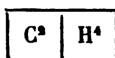


2 volumes d'éthyle.

Mais lorsque le brome se sépare de l'éthylène, dans le bromure d'éthylène, le radical éthylène mis en liberté, au lieu de se combiner avec un autre radical éthylène, se détend et occupe tout l'espace qu'occupait auparavant le bromure d'éthylène (1).



2 vol. de bromure d'éthylène.

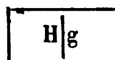


2 vol. d'éthylène.

De même, lorsque le brome se sépare du mercure dans le bromure mercurique, le mercure, mis en liberté, au lieu de s'ajouter à lui-même, comme l'éthyle s'ajoute à l'éthyle, se détend, comme fait l'éthylène de manière à occuper tout l'espace qu'occupait auparavant le bromure mercurique (2).



2 vol. de bromure mercurique.



2 vol. de vapeur de mercure.

Les radicaux composés éthylène, propylène, etc.,

(1) $C^2H^4Cl^2 = 1$ molécule $= 99$. / $C^2H^4 = 1$ molécule $= 28$. } Voir le tableau de la page 61.

(2) $HgCl^2 = 1$ molécule $= 271$. / $Hg = 1$ molécule $= 200$. } Voir le tableau de la page 61.

auxquels on peut ajouter l'oxyde de carbone(1), sont donc comparables, sous ce rapport, aux radicaux métalliques diatomiques, tels que le mercure, le cadmium, le zinc. Il existe entre la formule moléculaire de l'éthylène et celle de l'éthyle, la même différence que celle que l'on constate entre la formule moléculaire du mercure et celle de l'hydrogène ou de l'oxygène. La plus petite quantité de ces radicaux qui existe dans une combinaison et qui correspond à 1 atome, se confond avec la plus petite quantité qui existe à l'état libre et qui représente une molécule. Ce qui précède n'est pas une explication, c'est un simple rapprochement; mais dans l'appréciation de l'anomalie que présente la densité de vapeur de certains métaux, il faut tenir compte des analogies que nous venons de rappeler (2).

III. Il ne nous reste que peu de mots à ajouter pour démontrer que les poids atomiques, qu'il convient d'adopter pour certains corps simples, sont confirmés par les densités de vapeur de leurs combinaisons volatiles. Nous nous en rapportons à cet égard au tableau de la page 59 qui fait voir :

1° Que les densités de vapeur des combinaisons

(1) 



2 vol. de chlorure de carbonyle. (Gaz chloroxycarbonique.) 2 vol. d'oxyde de carbone.

(2) Les notions que nous possédons aujourd'hui sur l'atomicité d carbone et que nous développerons plus loin nous permettent de concevoir l'existence d'une molécule non saturée C^2H^4 = 2 vol. dans laquelle 1 atome de carbone est diatomique et l'autre tétratomique. Lorsque la vapeur de mercure se détend, en abandonnant le brome du bromure (dans lequel le mercure joue le rôle d'un élément diatomique) il semble que ce métal devienne monoatomique et que sa vapeur soit formée de deux atomes [Hg'Hg'] = 200.

volatiles du carbone, du silicium, du bore, ne laissent aucun doute sur les poids atomiques qu'il convient d'attribuer à ces corps.

Si 2 volumes d'hydrogène pèsent 2,

2 volumes de chlorure de silicium renferment 28 de silicium,

2 volumes de chlorure de carbone, renferment 12 de carbone,

2 volumes de chlorure de bore renferment 11 de bore.

Ainsi se dissipent les incertitudes que la loi de Dulong et Petit, pouvait laisser au sujet des poids atomiques du carbone, du bore et du silicium.

2° Que les densités de vapeur des composés volatils de l'aluminium, du fer, du chrome, du zirconium, de l'étain, du titane, du bismuth, du zinc, du plomb, du mercure, démontrent que les poids atomiques de ces métaux sont le double des équivalents actuellement admis, et se confondent avec les poids atomiques de Berzelius et avec ceux que l'on déduit de la loi de Dulong et Petit.

Si 2 volumes d'hydrogène pèsent 2;

2 volumes de chlorure stannique renferment 118 d'étain;

2 volumes de chlorure de titane renferment 50 de titane;

2 volumes de chlorure de zirconium renferment 89,6 de zirconium;

2 volumes de zinc-éthyle renferment 65,2 de zinc;

2 volumes de chlorure mercurique renferment 200 de mercure;

2 volumes de chlorure ferrique renferment 2×56 de fer $=$ 2 atomes;

2 volumes de chlorure d'aluminium renferment 2×27 d'aluminium $=$ 2 atomes.

En effet, excepté dans les cas du chlorure ferrique et du chlorure d'aluminium, sur lesquels nous reviendrons, nous n'avons aucune raison de supposer que 2 volumes des composés volatils, que nous venons de mentionner, renferment plus d'un atome de métal. Les nombres indiqués expriment donc des poids atomiques, et il est facile de voir qu'ils sont doubles des équivalents actuellement admis.

Discussion de la loi d'Ampère. — Tous les raisonnements par lesquels nous venons de fixer les poids moléculaires des combinaisons volatiles, ont pour base la loi d'Ampère : *volumes égaux des gaz ou des vapeurs, renferment le même nombre de molécules*. Nous avons admis que la molécule des corps simples et composés formait 2 volumes, et que par conséquent le poids moléculaire était donné par la double densité rapportée à l'hydrogène.

Il y a des exceptions à cette loi. Les molécules du perchlorure de phosphore, de l'iodhydrate d'hydrogène phosphoré, du chlorhydrate et du cyanhydrate d'ammoniaque, de l'acide sulfurique monohydraté et d'un certain nombre d'autres combinaisons, forment 4 volumes de vapeur : leurs poids moléculaires sont exprimés par quatre fois leur densité de vapeur rapportée à l'hydrogène.

MM. Hermann Kopp (1), Cannizzaro (2) et Kekulé (3) ont proposé l'interprétation suivante pour faire rentrer ces exceptions dans la règle générale : à la température où sont prises les densités de vapeur des com-

1. *Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. CV, p. 390.
2. *Nota sulle condensazioni di vapore.* — Appendice de l'écrit déjà cité de M. Cannizzaro : *Sunto di un corso di filosofia chimica*. Pisa 1858.
3. *Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. CVI, p. 143.

posés précédents, ceux-ci se décomposent et au lieu de former une vapeur homogène ils donnent en réalité un mélange de vapeurs. Ainsi le perchlorure de phosphore $PhCl^5$ se dédouble en protochlorure $PhCl^3 =$ 2 volumes et en $Cl^2 = 2$ volumes. Le sel ammoniac AzH^4Cl en $HCl = 2$ volumes et en $AzH^3 = 2$ volumes; l'acide sulfurique SH^2O^4 en $SO^3 = 2$ volumes et en $H^2O = 2$ volumes et de même pour les autres combinaisons. Mais cette décomposition n'est point définitive; lorsque la température s'abaisse la combinaison primitive se reconstitue de telle sorte qu'après la condensation de la vapeur il ne reste plus trace de la *dissociation* (1) qu'elle avait subie.

L'idée est ingénieuse, mais la démonstration est difficile. En effet comment prouver que la vapeur de perchlorure de phosphore, par exemple, constitue à 300°, un mélange de chlore et de protochlorure. Absorbera-t-on le chlore par quelque corps avec lequel il puisse se combiner? Mais alors on fait intervenir l'affinité de celui-ci, et, quelque faible qu'elle soit, on peut croire qu'elle joue un rôle actif dans la décomposition du perchlorure de phosphore. Ainsi que M. Bunsen l'a fait remarquer, la question de savoir si deux gaz existent à l'état de combinaison ou de mélange, ne peut être résolue qu'en soumettant ces gaz à des épreuves physiques. Ainsi qu'on les fasse passer par

(1) Le mot dissociation est de M. H. Deville (*Comptes rendus*, t. XLV, p. 857. 1857. Dans sa première acception, il était à peu près synonyme de décomposition. Plus récemment, M. Deville l'a employé pour indiquer cette décomposition partielle, naissante en quelque sorte, que les corps subissent à une température inférieure à celle où ils se décomposent en masse et qui est la vraie température de décomposition. J'ai proposé (*Répertoire de chimie pure*, t. II, p. 37, 1860) d'employer cette heureuse expression de dissociation pour caractériser la disjonction passagère que subissent certains corps composés, à des températures élevées, en éléments tout prêts à se combiner de nouveau, lorsque la température s'abaisse.

diffusion dans un autre gaz, dans l'hydrogène par exemple; s'ils sont combinés, ils passeront dans les proportions où ils existent dans la combinaison; s'ils sont mélangés, ils passeront comme si chacun était seul, dans le rapport inverse des racines carrées de leurs densités.

Ces épreuves ont été tentées, M. Pebal (1) a démontré le premier que lorsqu'on fait diffuser dans l'hydrogène la vapeur du sel ammoniac : l'ammoniaque moins dense que l'acide chlorhydrique, passe en plus grande quantité.

Plus tard MM. Wanklyn et Robinson (2) ont trouvé que lorsqu'on laisse diffuser dans l'air, par une pointe très-fine, de la vapeur d'acide sulfurique hydraté, l'eau s'échappe en plus grande abondance, de telle sorte que de l'acide sulfurique anhydre s'accumule dans le ballon. Ayant substitué, dans une seconde série d'expériences, le perchlorure de phosphore à l'acide sulfurique, ils ont trouvé que le ballon renferme au bout de quelque temps une petite quantité de protochlorure de phosphore dont la vapeur, plus dense que le chlore diffuse moins facilement. L'exactitude de l'hypothèse de MM. Hermann Kopp et Cannizzaro paraissait ainsi démontrée, lorsque des expériences nouvelles et importantes de M. H. Deville (3) ont tout remis en question.

Ce savant a trouvé que la vapeur d'eau se décompose en petite quantité, à une température inférieure à celle que développe la combinaison de l'hydrogène avec l'oxygène, et inférieure, à plus forte raison, à celle où l'eau se décompose en masse. Il admet donc que les corps

(1) *Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. CXXIII, p. 199, et *Annales de chimie et de physique*, 3e série, t. LXVII, p. 93.
(2) *Comptes rendus*, t. LVI, p. 547.
(3) *Comptes rendus*, t. LVI, p. 195.

possèdent, à des températures inférieures à leur point de décomposition, une certaine tendance à se décomposer, une tension de décomposition, comme il s'exprime. C'est cette décomposition naissante qu'il nomme maintenant dissociation. De là une interprétation qui lui est particulière des expériences de MM. Pebal, Wanklyn et Robinson. En vertu de leur tension de décomposition le sel ammoniac, l'acide sulfurique, le protochlorure de phosphore éprouvent un commencement de décomposition à la température où l'on élève leur vapeur; et ce sont les faibles portions ainsi dissociées qui donnent lieu aux phénomènes de diffusion qui viennent d'être rapportés.

Ceci est une interprétation, mais voici une expérience d'un grand poids (1).

Ayant fait pénétrer de l'ammoniaque et de l'acide chlorhydrique dans un ballon chauffé par la vapeur de mercure, et dans lequel il avait placé un thermomètre à air, il a vu la température de l'enceinte s'élever à 394°,5 par l'effet de la combinaison des deux gaz. Il en a conclu que le chlorhydrate d'ammoniaque peut exister à l'état de vapeur, à la température de 350° et même à 390° et que cette vapeur est formée non pas par un mélange, mais bien par une combinaison des deux gaz, ammoniac et chlorhydrique.

Contre cette conclusion MM. Wanklyn et Robinson ont élevé l'objection suivante : M. Deville ayant fait passer les gaz rapidement dans le ballon où ils doivent se combiner, rien ne prouve qu'au moment où ils se sont rencontrés ils avaient pris la température de 350°. Dès lors étant plus froids que l'enceinte, ils ont pu se combiner à une température inférieure à celle où s'opère la dissociation du sel ammoniac, et cette combi-

(1) *Comptes rendus*, t. LVI, p. 193.

On conçoit, d'un autre côté, que par le fait de leur mélange et par l'effet de cette attraction, qui n'est peut-être qu'un degré de l'affinité, les molécules des deux gaz pourraient acquérir une stabilité qu'elles n'auraient pas étant isolées. Ce serait là une explication de ce fait intéressant observé par M. H. Deville que le cyanhydrate d'ammoniaque, ou le mélange des gaz cyanhydrique et ammoniac se maintient intact à des températures où ces corps se décomposent eux-mêmes.

Loin de moi la prétention d'avoir résolu les questions que je viens de poser. Mais n'est-il pas permis de croire que les faits connus autorisent encore une interprétation différente de celle à laquelle se sont arrêtés MM. Deville et Troost?

Mais admettons un instant que ces questions soient résolues dans le sens opposé à la généralité de la loi d'Ampère; admettons que les formules moléculaires de certains corps, formés, comme le sel ammoniac, par l'union de deux molécules dont chacune forme 2 volumes de vapeur, que ces formules répondent à 4 volumes de vapeur; ou plutôt (car nous pouvons faire cette concession) admettons que les molécules de tels corps ne sauraient prendre la forme gazeuse sans que leur vapeur se détende, formant ainsi deux molécules qui occupent 4 volumes, mais qui demeurent néanmoins liées par une attraction réciproque, ces faits n'affaibliraient, en aucune façon, les arguments que nous ont fournis les densités de vapeur en faveur du nouveau système de poids atomiques. En effet, s'il est possible que la molécule de certains corps complexes ne saurait prendre la forme gazeuse sans former 4 volumes de vapeur, les faits connus ne nous autorisent pas à admettre qu'il puisse exister des molécules de corps composés qui, à l'état gazeux, formeraient moins

de 2 volumes de vapeur (1); et il serait toujours vrai de dire que, pour l'immense majorité des corps composés volatils, les poids moléculaires sont exprimés par les doubles densités rapportées à l'hydrogène, comme nous l'avons admis précédemment.

Il nous reste à résumer cette longue exposition. Après avoir rappelé les origines de la doctrine des équivalents et de la théorie atomique, nous avons suivi leurs progrès; nous avons fait voir que les notions équivalent, atome, molécule, confondues d'abord, ont fini par se dégager les unes des autres; enfin nous avons démontré que de tous les systèmes de poids atomiques, celui que nous cherchons à faire prévaloir, s'accorde le mieux avec les données que fournissent les chaleurs spécifiques et l'isomorphisme, et avec les lois qui président à la combinaison des corps gazeux.

Mais notre tâche n'est pas terminée. Quelle que soit l'importance de ces données physiques dans la discussion dont il s'agit, un tel secours serait insuffisant, s'il n'était fortifié par des considérations tirées du domaine de la chimie pure. En un mot le nouveau système de poids atomiques a besoin de s'appuyer sur des preuves chimiques. Il s'agit de savoir, en particulier, si les poids atomiques doubles, que nous avons adoptés pour la plupart des métaux, sont en harmonie avec les propriétés chimiques de ceux-ci, avec la constitution de leurs combinaisons. Nous pensons qu'il en est ainsi et nous donnerons dans le cours

(1) Seul l'acide arsénieux fait exception à cet égard. Sa vapeur est deux fois trop condensée comme celle de l'arsenic lui-même. Les deux anomalies sont évidemment liées l'une à l'autre. Ni la chaleur, ni l'oxygène ne parviennent à scinder le groupe de 4 atomes As^4 (page 60) qui forme 2 volumes d'arsenic libre et qui entre dans 2 volumes d'acide arsénieux As^4O^6.

de ce travail de nombreux arguments à l'appui de cette thèse.

Pour le moment nous nous bornerons à faire remarquer, en terminant, que la nouvelle notation donne, pour un très-grand nombre de corps, des formules identiques avec celles dont Berzelius (1) s'est servi pendant vingt ans.

Nous allons en donner quelques exemples :

	FORMULES DE BERZELIUS.		NOUVELLES FORMULES
Oxyde de calcium...........	CaO	=	~~CaO~~
Chlorure de calcium........	$CaCl^2$	=	~~Ca~~Cl^2
Bromure de calcium.........	$CaBr^2$	=	~~Ca~~Br^2
Iodure de calcium..........	CaI^2	=	~~Ca~~I^2
Fluorure de calcium.........	$CaFl^2$	=	~~Ca~~Fl^2
Azotate calcique............	Az^2O^5,CaO	=	Az^2~~CaO~~^{6}
Hypochlorite calcique.......	Cl^2O,CaO	=	Cl^2~~CaO~~^{2}
Chlorate calcique...........	Cl^2O^5,CaO	=	Cl^2~~CaO~~^{6}
Sulfate calcique.............	$SO^3.CaO$	=	~~SCaO~~^{4}
Sulfite calcique.............	SO^2,CaO	=	~~SCaO~~^{3}
Carbonate calcique.........	CO^2,CaO	=	~~CCaO~~^{3}
Acétate calcique............	$C^4H^6O^3,CaO$	=	~~C~~$^4H^6$~~CaO~~^{4}
Valérate calcique...........	$C^{10}H^{18}O^3,CaO$	=	~~C~~$^{10}H^{18}$~~CaO~~^{4}
Benzoate calcique...........	$C^{14}H^{10}O^3,CaO$	=	~~C~~$^{14}H^{10}$~~CaO~~^{4}
Lactate calcique............	$C^6H^{10}O^5,CaO$	=	~~C~~$^6H^{10}$~~CaO~~^{6}
Oxalate calcique............	C^2O^3,CaO	=	~~C~~^{2}~~CaO~~^{4}
Tartrate calcique (2)........	$C^4H^4O^5,CaO$	=	~~C~~$^4H^4$~~CaO~~^{6}

Il est évident que nous remarquerons la même coïncidence dans les formules des nombreux composés qui correspondent aux précédents et qui renferment, à la place du calcium, d'autres métaux diatomiques.

(1) Voir Cannizzaro *Sunto di un corso di filosofia chimica*, page 48.

(2) Pour l'oxalate et le tartrate la coïncidence des formules est fortuite et tient à cette circonstance que Berzelius envisageait les acides oxalique et tartrique comme monobasiques.

En ce qui concerne d'autres composés, nous citerons encore les formules suivantes :

	FORMULES DE BERZELIUS		NOUVELLES FORMULES
Eau......................	H^2O	=	$H^2\cancel{O}$
Peroxyde d'hydrogène.......	H^2O^2	=	$H^2\cancel{O}^2$
Hydrogène sulfuré..........	H^2S	=	$H^2\cancel{S}$
Bisulfure d'hydrogène.......	H^2S^2	=	$H^2\cancel{S}^2$
Acide sulfureux.............	SO^2	=	$\cancel{S}\cancel{O}^2$
— sulfurique anhydre......	SO^3	=	$\cancel{S}\cancel{O}^3$
— — hydraté.....	SO^3,H^2O	=	$\cancel{S}H^2\cancel{O}^4$
— azotique anhydre......	Az^2O^5	=	$Az^2\cancel{O}^5$
Acide azoteux..............	Az^2O^3	=	$Az^2\cancel{O}^3$
Protoxyde d'azote...........	Az^2O	=	$Az^2\cancel{O}$
Peroxyde de barium.........	BaO^2	=	$\cancel{B}a\cancel{O}^2$
— de manganèse.....	MnO^2	=	$Mn\cancel{O}^2$
— de plomb.........	PbO^2	=	$\cancel{P}b\cancel{O}^2$
— de platine........	PtO^2	=	$\cancel{P}t\cancel{O}^2$
— d'étain, etc.	SnO^2	=	$\cancel{S}n\cancel{O}^2$
Oxyde rouge de manganèse..	Mn^3O^4	=	$Mn^3\cancel{O}^4$
Minium, etc................	Pb^3O^4	=	$\cancel{P}b^3\cancel{O}^4$
Sesquioxyde de fer..........	Fe^2O^3	=	$\cancel{F}e^2\cancel{O}^3$
Alumine, etc................	Al^2O^3	=	$\cancel{A}l^2\cancel{O}^3$
Chlorure platineux..........	$PtCl^2$	=	$\cancel{P}tCl^2$
— platinique.........	$PtCl^4$	=	$\cancel{P}tCl^4$
— stanneux..........	$SnCl^2$	=	$\cancel{S}nCl^2$
— stannique..........	$SnCl^4$	=	$\cancel{S}nCl^4$
— ferrique...........	Fe^2Cl^6	=	$\cancel{F}e^2Cl^6$
— aluminique........	Al^2Cl^6	=	$\cancel{A}l^2Cl^6$
Sulfate aluminique..........	$3SO^3, Al^2O^3$	=	$\cancel{S}^3\cancel{A}l^{21}\cancel{O}^2$
— ferrique, etc.........	$3SO^3,Fe^2O^3$	=	$\cancel{S}^3\cancel{F}e^2\cancel{O}^{12}$

On voit que nous avons barré les lettres ou symboles qui représentent des *atomes* doubles des équivalents. Berzelius barrait autrefois les lettres qui représentaient les *équivalents* de certains corps formés, selon lui, de 2 atomes (atomes doubles). Nos lettres barrées diffèrent donc de celles de Berzelius en ce sens qu'elles re-

présentent des atomes que nous supposons indivisibles. Au reste la barre est un signe de pure convention : c'est un signe commode, car il permet de distinguer du premier coup la nouvelle notation de la notation en équivalents. En l'adoptant, dans ce moment de transition et, il faut le dire, de confusion, on évite l'embarras que peuvent faire naître dans l'esprit du lecteur des formules auxquelles il n'est pas encore habitué.

II

THÉORIE DES TYPES ET ATOMICITÉ.

§ I.

THÉORIE DES TYPES.

L'idée des types est née du fait des substitutions.

Après avoir découvert l'acide trichloracétique (1840) M. Dumas exprima le premier l'opinion que lorsque le chlore se substitue atome à atome à l'hydrogène d'un composé organique, le nouveau corps chloré et le corps hydrogéné dont il dérive appartiennent au même type. Il a appliqué le même point de vue aux corps dans lesquels du brome, de l'oxygène, etc., ont remplacé l'hydrogène.

La substance hydrogénée primitive et les corps ainsi formés par substitution appartiennent au même *type chimique*, lorsque les propriétés fondamentales sont conservées après le changement survenu dans la composition. Il en est ainsi de l'acide acétique et de l'acide trichloracétique qui sont l'un et l'autre des acides monobasiques puissants, et qui se dédoublent d'une manière analogue sous l'influence des alcalis, l'un donnant du gaz des marais et l'autre du chloroforme.

La substance primitive et les corps qui en dérivent par substitution appartiennent au même *type mécanique* lorsque les propriétés fondamentales sont modifiées par l'effet de la substitution, le nombre des atomes élémentaires étant d'ailleurs demeuré le même.

Tels sont les principes fondamentaux de la théorie des types de M. Dumas. Ajoutons que l'idée des types mécaniques appartient à M. Regnault.

Dans sa première forme cette théorie réunissait dans un même groupe un composé organique donné et les corps qui en dérivent par substitution directe d'un élément par un autre. Plus tard M. Dumas ajoutait aux groupes ainsi formés les composés nitrogénés résultant de la substitution de la vapeur nitreuse ($AzO^4 = Az\Theta^2$) à l'hydrogène. Et c'est là un développement fort important; car il a frayé la route aux idées actuelles, concernant la substitution de radicaux composés, minéraux ou organiques, à des éléments.

Mais voici un point plus saillant peut-être qui ressortait de la nouvelle doctrine. C'est la manière dont M. Dumas envisageait les combinaisons chimiques. Le dualisme les représentait comme formées de deux éléments, simples ou composés eux-mêmes. M. Dumas les concevait comme formant un tout dont les différentes parties sont liées entre elles. Les comparant à un système planétaire, il admettait que les atomes y sont maintenus par l'affinité. Qu'un atome soit enlevé, s'il est remplacé par un atome différent du premier, le système demeure intact. Ce remplacement peut même être effectué par un atome composé sans que la constitution générale soit modifiée.

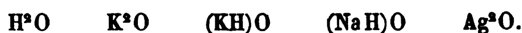
Qui ne voit que ces idées sont la base de nos théories actuelles et en particulier, qu'elles forment le point de départ de ce que Gerhardt a nommé plus tard le *système unitaire*?

Mais revenons aux types chimiques.

C'est le propre des idées justes de se montrer fécondes. Celle-ci portait en elle le germe de développements immenses. Dans sa première forme elle n'était point susceptible d'une grande généralité. Elle admettait autant de types que de combinaisons primitives et entre ces types elle n'établissait aucun lien commun.

Mais voici qu'elle va prendre une forme nouvelle : elle va rapporter tous les composés organiques et minéraux à un petit nombre de types, choisis de telle manière qu'ils représentent diverses formes de combinaison; idée profonde et qui est en harmonie avec une des propriétés fondamentales de la matière : la capacité de combinaison des éléments ou l'atomicité. Telle est l'œuvre des continuateurs de M. Dumas. Établissons la part de chacun d'eux.

Laurent, le premier, a comparé certains oxydes avec l'eau. L'hydrate de potasse, a-t-il dit, est de l'eau dans lequel un atome d'hydrogène est remplacé par du potassium. Le même point de vue a été appliqué aux oxydes anhydres. Les formules suivantes expriment ces idées :



$$H^2O \quad K^2O \quad (KH)O \quad (NaH)O \quad Ag^2O.$$

Là commencent les nouveaux types.

En 1849 j'ai découvert les ammoniaques composées. Dans la première communication que j'ai faite sur ce sujet, j'ai fait remarquer que ces corps peuvent être envisagés comme des éthers simples dans lesquels l'équivalent d'oxygène serait remplacé par un équivalent d'amidogène ou *comme de l'ammoniaque dans lequel un équivalent d'hydrogène est remplacé par du méthylium* C^2H^3 *ou de l'éthylium* C^4H^5 (1). J'exprimais les relations

(1) *Comptes rendus*, t. XXVIII, p. 224. Février 1849.

qui existent entre ces corps et l'ammoniaque par les formules suivantes :

$H^3Az.$ Ammoniaque.	$AzH^2,H.$ Hydramide.
$C^2H^5Az.$ Méthyl-ammoniaque.	$AzH^2,C^2H^3.$ Méthylamide.
$C^4H^7Az.$ Éthylammoniaque.	$AzH^2,C^4H^5.$ Éthylamide.

Ce dernier point de vue représente l'idée typique. Quelques mois plus tard M. Hofmann lui donna la préférence dans l'interprétation de sa belle découverte de la diéthylamine et de la triéthylamine (1). Ces corps, disait-il, sont de l'ammoniaque dans laquelle deux ou trois équivalents d'hydrogène ont été remplacés par deux ou trois groupes éthyliques.

$$Az\left\{\begin{matrix}H\\H\\H\end{matrix}\right. \qquad Az\left\{\begin{matrix}C^2H^5\\H\\H\end{matrix}\right. \qquad Az\left\{\begin{matrix}C^2H^5\\C^2H^5\\H\end{matrix}\right. \qquad Az\left\{\begin{matrix}C^2H^5\\C^2H^5\\C^2H^5\end{matrix}\right.$$

Ammoniaque. Éthylamine. Diéthylamine. Triéthylamine.

Au reste la pensée de regarder l'ammoniaque comme la combinaison type des ammoniaques composées s'imposait comme d'elle-même par la comparaison de leurs propriétés. Quoi qu'il en soit, le type ammoniaque était établi; mais ce n'était là qu'un point de vue isolé; ce n'était pas encore une doctrine. Celle-ci commence avec les travaux de M. Williamson sur l'éthérification et sa belle découverte des éthers mixtes (2).

Cet éminent chimiste a donné une démonstration saisissante de ce point : si la molécule de l'alcool ren-

1) *Comptes rendus*, t. XXX, p. 147.

2) Parmi les premiers promoteurs de l'idée des types, je dois citer encore M. Sterry Hunt.

ferme un groupe éthylique la molécule de l'éther en renferme deux; si l'on représente le premier par la formule



le second renferme



Il a comparé l'un et l'autre composé non-seulement avec l'eau mais avec les hydrates et les oxydes de la chimie minérale. L'eau est devenue le type de tous ces corps si différents les uns des autres par leurs propriétés, mais analogues par leur structure moléculaire. Ces analogies il les a fait ressortir par la notation suivante :

TYPE.	HYDRATES.	OXYDES.
$\left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}O$	$\left.\begin{matrix}K\\H\end{matrix}\right\}O$ Hydrate de potassium.	$\left.\begin{matrix}K\\K\end{matrix}\right\}O$ Oxyde de potassium,
	$\left.\begin{matrix}Na\\H\end{matrix}\right\}O$ Hydrate de sodium.	$\left.\begin{matrix}Ag\\Ag\end{matrix}\right\}O$ Oxyde d'argent.
	$\left.\begin{matrix}CH^3\\H\end{matrix}\right\}O$ Hydrate de méthyle.	$\left.\begin{matrix}CH^3\\CH^3\end{matrix}\right\}O$ Oxyde de méthyle.
	$\left.\begin{matrix}C^2H^5\\H\end{matrix}\right\}O$ Hydrate d'éthyle.	$\left.\begin{matrix}C^2H^5\\C^2H^5\end{matrix}\right\}O$ Oxyde d'éthyle.
		$\left.\begin{matrix}C^2H^5\\CH^3\end{matrix}\right\}O$ Oxyde de méthyle et d'éthyle.

Cette théorie établit entre l'alcool et l'éther des relations de même nature que celles qui existent entre les acides et leurs éthers composés. Ces derniers furent comparés aux sels. Ainsi, les acides, les sels, les

éthers composés furent envisagés comme des combinaisons du même ordre et rangés dans le type eau.

TYPE.	ACIDES.	SELS.	ÉTHERS COMPOSÉS.
$\left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}O$	$\left.\begin{matrix}AzO^2\\H\end{matrix}\right\}O$ Acide azotique.	$\left.\begin{matrix}AzO^2\\K\end{matrix}\right\}O$ Azotate de potassium.	$\left.\begin{matrix}AzO^2\\C^2H^5\end{matrix}\right\}O$ Azotate d'éthyle.
	$\left.\begin{matrix}C^2H^3O\\H\end{matrix}\right\}O$ Acide acétique.	$\left.\begin{matrix}C^2H^3O\\Na\end{matrix}\right\}O$ Acétate de sodium.	$\left.\begin{matrix}C^2H^3O\\C^2H^5\end{matrix}\right\}O$ Acétate d'éthyle.

Gerhardt adopta cette manière de voir, et la généralisa. Les types hydrogène et acide chlorhydrique furent ajoutés aux types eau et ammoniaque qui furent eux-mêmes élargis.

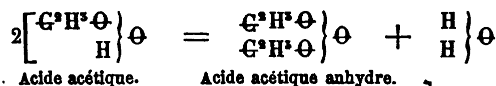
Dans le type hydrogène Gerhardt rangea les métaux, les radicaux organiques, les aldéhydes, les acétones.

TYPE.	CORPS SIMPLES.	RADICAUX ORGANIQUES.	ALDÉHYDES ET DÉRIVÉS.
$\left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}$ Hydrogène.	$\left.\begin{matrix}Cl\\Cl\end{matrix}\right\}$ Chlore.	$\left.\begin{matrix}Cy\\Cy\end{matrix}\right\}$ Cyanogène.	$\left.\begin{matrix}C^2H^3O\\H\end{matrix}\right\}$ Hydrure d'acétyle (aldéhyde).
	$\left.\begin{matrix}Br\\Br\end{matrix}\right\}$ Brome.	$\left.\begin{matrix}CH^3\\CH^3\end{matrix}\right\}$ Méthyle.	$\left.\begin{matrix}C^2H^3O\\CH^3\end{matrix}\right\}$ Méthylure d'acétyle. (Acétone).
	$\left.\begin{matrix}K\\K\end{matrix}\right\}$ Potassium.	$\left.\begin{matrix}CH^3\\H\end{matrix}\right\}$ Hydrure de méthyle.	$\left.\begin{matrix}C^7H^5O\\H\end{matrix}\right\}$ Hydrure de benzoyle.
	$\left.\begin{matrix}Ag\\Ag\end{matrix}\right\}$ Argent.	$\left.\begin{matrix}C^2H^5\\C^2H^5\end{matrix}\right\}$ Éthyle.	$\left.\begin{matrix}C^7H^5O\\C^6H^5\end{matrix}\right\}$ Phénylure de benzoyle.

Dans le type acide chlorhydrique, qui ne fait, à vrai dire, qu'une sous-division du précédent, il réunit les chlorures, bromures, iodures, etc., organiques et minéraux.

$\left.\begin{matrix}H\\Cl\end{matrix}\right\}$ Acide chlorhydrique.	$\left.\begin{matrix}I\\Cl\end{matrix}\right\}$ Protochlorure d'iode.	$\left.\begin{matrix}CH^3\\Cl\end{matrix}\right\}$ Chlorure de méthyle.	$\left.\begin{matrix}C^2H^3O\\Cl\end{matrix}\right\}$ Chlorure d'acétyle.
	$\left.\begin{matrix}K\\Cl\end{matrix}\right\}$ Chlorure de potassium.	$\left.\begin{matrix}C^2H^5\\Cl\end{matrix}\right\}$ Chlorure d'éthyle.	$\left.\begin{matrix}C^4H^7O\\Cl\end{matrix}\right\}$ Chlorure de butyryle.
	$\left.\begin{matrix}Hg\\Cl\end{matrix}\right\}$ Chlorure mercurique.	$\left.\begin{matrix}Cy\\Cl\end{matrix}\right\}$ Chlorure de cyanogène.	$\left.\begin{matrix}C^7H^5O\\Cl\end{matrix}\right\}$ Chlorure de benzoyle.

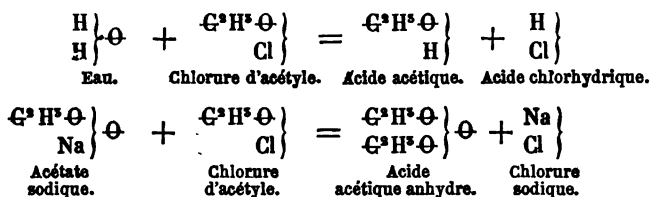
Sa belle découverte des acides anhydres lui donna occasion d'élargir le type eau. Il avait avancé autrefois que les acides anhydres monobasiques n'existaient pas, et il eut la singulière fortune de les découvrir lui-même. Et pourtant sa première assertion n'était pas entièrement dépourvue de fondement : il avait dit que la molécule de l'acide acétique ne renfermait point les éléments nécessaires pour former une molécule d'eau par simple déshydration, et en cela il avait raison; mais il n'avait point prévu que *deux* molécules d'acide acétique se réuniraient pour former une molécule d'eau et une molécule d'acide anhydre, et que celui-ci renfermerait les restes de deux molécules d'acide hydraté.



$$2\left[\left.\begin{matrix}C^2H^3O\\H\end{matrix}\right\}O\right] = \left.\begin{matrix}C^2H^3O\\C^2H^3O\end{matrix}\right\}O + \left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}O$$

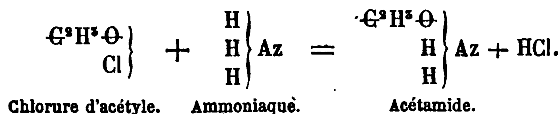
Acide acétique. Acide acétique anhydre.

Ce point a été établi par des preuves surabondantes. Bien loin d'être un embarras, il est devenu une confirmation de la théorie, et les réactions si nettes du chlorure d'acétyle ont fourni une démonstration saisissante de ce fait que l'hydrogène de l'eau peut être remplacé par un groupe organique.



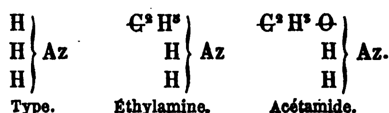
Dans la première réaction, le chlore du chlorure d'acétyle enlève à l'eau un atome d'hydrogène dont l'acétyle vient prendre la place. Dans la seconde, le sodium de l'acétate, qui représente le second atome d'hydrogène de l'eau; est remplacé de même par de l'acétyle. Par l'effet de cette double substitution, on forme d'abord de l'acide acétique, ensuite de l'acide acétique anhydre, et ces deux corps sont ainsi rattachés à l'eau par une expérience directe. Ici l'idée d'un type eau n'apparaît plus comme une vaine spéculation : elle trouve sa raison d'être dans l'interprétation la plus naturelle des faits, interprétation qui l'impose en quelque sorte.

On voit aussi, par l'exemple précédent, pourquoi Gerhardt a nommé ses types *types de double décomposition*. Il admettait que, lorsque les molécules entrent en conflit, il s'établit toujours un échange entre les atomes. Cet échange est la double décomposition, genre de réaction en effet, de beaucoup le plus fréquent, mais qui n'est point le seul, ainsi que Gerhardt l'admettait par exagération. Voici un autre exemple choisi entre mille, qui peut traduire sa pensée :



Les réactions analogues à cette dernière l'ont engagé à rapporter au type ammoniaque non-seulement les ammoniaques composées, les alcalis organiques, mais

encore les amides. Les amides, disait-il, ne diffèrent des alcaloïdes que par la nature oxygénée du radical : l'éthylamine et l'acétamide sont des combinaisons du même ordre, et les différences notables qu'on remarque dans leurs propriétés, sont dues à l'influence de l'oxygène qui est entré dans le radical.



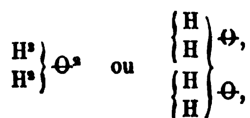
Cette influence est telle que l'introduction de radicaux oxygénés dans la molécule de l'ammoniaque peut, dans certains cas, donner à celle-ci les caractères d'un acide.

Ainsi les propriétés des corps composés sont en quelque sorte une fonction de la nature et du groupement des atomes élémentaires qu'ils renferment. Si d'un côté, des corps renfermant les mêmes éléments, peuvent différer par l'arrangement moléculaire, de l'autre, des corps offrant le même groupement atomique peuvent différer par la nature des éléments. Dans l'un et dans l'autre cas, on doit constater des différences de propriétés et l'on ne doit pas être surpris, en conséquence, de rencontrer, dans le même type, des corps très-dissemblables par leurs caractères et leurs fonctions chimiques. Ainsi, en partant de l'eau, qui est indifférente, on pourra former soit des acides énergiques, soit des bases puissantes. Il suffit de remplacer l'hydrogène, dans un cas, par un radical oxygéné, dans l'autre, par un élément fortement électro-positif, comme le potassium. Telle est la pensée qui a présidé à l'arrangement du tableau suivant (1) dans lequel Gerhardt a donné un premier aperçu de sa théorie des types.

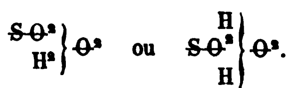
(1) Ce tableau, qui a d'abord paru dans un journal anglais, a été reproduit par Gerhardt dans son Mémoire sur les acides organiques anhydres (*Annales de chimie et de physique*, 3e série, t. XXXVII, p. 339).

	EXTRÉMITÉ GAUCHE OU POSITIVE.	TERMES INTERMÉDIAIRES.	EXTRÉMITÉ DROITE OU NÉGATIVE.
Type eau....... $\left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}O$.	$\left.\begin{matrix}C^2H^5\\H\end{matrix}\right\}O$. Alcool.	....	$\left.\begin{matrix}C^2H^3O\\H\end{matrix}\right\}O$. Acide acétique.
	$\left.\begin{matrix}C^2H^5\\C^2H^5\end{matrix}\right\}O$. Éther.	....	$\left.\begin{matrix}C^2H^3O\\C^2H^3O\end{matrix}\right\}O$. Ac. acétique anhydre.
	$\left.\begin{matrix}CH^3\\C^2H^5\end{matrix}\right\}O$. Éther éthylméthylique	....	$\left.\begin{matrix}C^2H^3O\\C^7H^5O\end{matrix}\right\}O$. Acétate benzoïque.
	....	$\left.\begin{matrix}C^2H^3O\\C^2H^5\end{matrix}\right\}O$. Éther acétique.	....
Type hydrogène.... $\left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}$	$\left.\begin{matrix}C^2H^5\\H\end{matrix}\right\}$ Hydrure d'éthyle.	....	$\left.\begin{matrix}C^2H^3O\\H\end{matrix}\right\}$ Aldéhyde.
	$\left.\begin{matrix}C^2H^5\\C^2H^5\end{matrix}\right\}$ Éthyle.	....	$\left.\begin{matrix}C^2H^3O\\C^2H^3O\end{matrix}\right\}$ Acétyle.
	....	$\left.\begin{matrix}CH^3\\C^2H^3O\end{matrix}\right\}$ Acétone.	....
Type ac. chlorhydrique $\left.\begin{matrix}H\\Cl\end{matrix}\right\}$	$\left.\begin{matrix}C^2H^5\\Cl\end{matrix}\right\}$ Éther chlorhydrique.	....	$\left.\begin{matrix}C^2H^3O\\Cl\end{matrix}\right\}$ Chlorure d'acétyle.
Type ammoniaque. $\left.\begin{matrix}H\\H\\H\end{matrix}\right\}Az$.	$\left.\begin{matrix}C^2H^5\\H\\H\end{matrix}\right\}Az$. Éthylamine.	....	$\left.\begin{matrix}C^2H^3O\\H\\H\end{matrix}\right\}Az$. Acétamide.
	$\left.\begin{matrix}C^2H^5\\C^2H^5\\H\end{matrix}\right\}Az$. Diéthylamine.	....	....
	$\left.\begin{matrix}C^2H^5\\C^2H^5\\C^2H^5\end{matrix}\right\}Az$. Triéthylamine.	....	....

TYPES CONDENSÉS. — On voit que cette théorie embrassait un très-grand nombre de composés, mais elle était loin de les embrasser tous. Il était impossible, en effet, de rapporter à une seule molécule d'eau la molécule des acides polybasiques, et M. Williamson (1) a fait sentir le premier la convenance d'adopter des types résultant de la condensation de plusieurs molécules d'eau. Ainsi, il rapportait l'acide sulfurique au type double



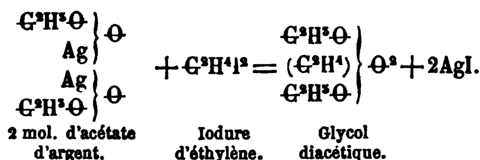
en écrivant la formule de cet acide



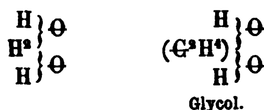
Les deux molécules d'eau sont rivées ensemble par le radical bibasique sulfuryle $(SO^2)''$ qui se substitue à deux atomes d'hydrogène. C'est là un développement important de la théorie des types. C'est l'origine des types condensés et de la théorie des radicaux polyatomiques. De tels radicaux ont le pouvoir de se substituer à l'hydrogène de plusieurs molécules d'eau, de manière à empiéter sur chacune d'elles et à souder les restes intimement l'un à l'autre. Cette propriété a été mise en lumière, de la manière la plus évidente, par mes expériences sur la formation du glycol. J'ai démontré que deux molécules d'acétate d'argent sont soudées ensemble par le radical diatomique éthylène,

(1) *Quarterly Journal of the Chemical Society*, t. IV, p. 353. *Ibidem*, t. VII, p. 182.

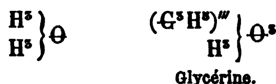
lorsque l'iodure d'éthylène réagit sur l'acétate d'argent.



Dans le glycol, le même radical soude les restes de deux molécules d'eau ($2H^2O - H^2$), en se substituant dans chacune d'elles à un atome d'hydrogène.



J'avais déjà appliqué ce point de vue à la glycérine. Interprétant d'une manière nouvelle alors les beaux résultats obtenus par M. Berthelot, dans la synthèse des corps gras neutres, j'avais avancé que la glycérine pouvait être envisagée comme dérivant d'un type eau trois fois condensé. Les restes de trois molécules d'eau ($3H^2O - H^3$) y sont soudés par le radical triatomique glycéryle $(C^3H^5)'''$.



La glycérine a été rapprochée de l'hydrate ferrique et de l'hydrate aluminique qu'on regardait alors comme triatomiques. M. Odling avait représenté leur composition par les formules



et avait ainsi admis la triatomicité du ferricum et de l'aluminium.

Ainsi, les composés organiques et minéraux les

plus divers étaient rapportés au type eau deux ou trois fois condensé, les acides polybasiques par M. Williamson et par Gerhardt, les bases polyacides par M. Odling, les alcools polyatomiques par moi-même.

Ajoutons qu'en 1858 M. Cannizzaro a envisagé, le premier, certains métaux comme diatomiques, ce qui a permis de rapprocher des alcools diatomiques un grand nombre d'hydrates de la chimie minérale.

TYPE.	BASES MINÉRALES HYDRATÉES.	ALCOOLS	ACIDES MINÉRAUX.	ACIDES ORGANIQUES.
$\left.\begin{matrix}H^2\\ H^2\end{matrix}\right\}\Theta^2$	$\left.\begin{matrix}(Ca)''\\ H^2\end{matrix}\right\}\Theta^2$ Hydrate calcique.	$\left.\begin{matrix}(C^2H^4)''\\ H^2\end{matrix}\right\}\Theta^2$ Glycol.	$\left.\begin{matrix}(C\Theta)''\\ H^2\end{matrix}\right\}\Theta^2$ Acide carbonique. (Hydrate hypothétique).	$\left.\begin{matrix}(C^2H^2\Theta)''\\ H^2\end{matrix}\right\}\Theta^2$ Acide glycolique.
	$\left.\begin{matrix}(\ a)''\\ H^2\end{matrix}\right\}\Theta^2$ Hydrate barytique.	$\left.\begin{matrix}(C^3H^6)''\\ H^2\end{matrix}\right\}\Theta^2$ Propylglycol.	$\left.\begin{matrix}(S\Theta)''\\ H^2\end{matrix}\right\}\Theta^2$ Acide sulfureux.	$\left.\begin{matrix}(C^2\Theta^2)''\\ H^2\end{matrix}\right\}\Theta^2$ Acide oxalique.
	$\left.\begin{matrix}(Cu'')\\ H^2\end{matrix}\right\}\Theta^2$ Hydrate cuivrique.	$\left.\begin{matrix}(C^5H^{10})''\\ H^2\end{matrix}\right\}\Theta^2$ Amylglycol.	$\left.\begin{matrix}(S\Theta^2)''\\ H^2\end{matrix}\right\}\Theta^2$ Acide sulfurique.	$\left.\begin{matrix}(C^4H^4\Theta^2)''\\ H^2\end{matrix}\right\}\Theta^2$ Acide succinique.
$\left.\begin{matrix}H^3\\ H^3\end{matrix}\right\}\Theta^3$	$\left.\begin{matrix}(Sb)'''\\ H^3\end{matrix}\right\}\Theta^3$ Hydrate antimonique.	$\left.\begin{matrix}(C^3H^5)'''\\ H^3\end{matrix}\right\}\Theta^3$ Glycérine.	$\left.\begin{matrix}P'''\\ H^3\end{matrix}\right\}\Theta^3$ Acide phosphoreux.	$\left.\begin{matrix}(C^3H^3\Theta)'''\\ H^3\end{matrix}\right\}\Theta^3$ Acide glycérique.
	$\left.\begin{matrix}(Bi)'''\\ H^3\end{matrix}\right\}\Theta^3$ Hydrate bismuthique.	$\left.\begin{matrix}(C^5H^9)'''\\ H^3\end{matrix}\right\}\Theta^3$ Amylglycérine.	$\left.\begin{matrix}(P\Theta)'''\\ H^3\end{matrix}\right\}\Theta^3$. Acide phosphorique.	

On a admis des types plus condensés; mais, pour le moment, nous nous bornerons à l'indication des précédents qui en font comprendre le principe.

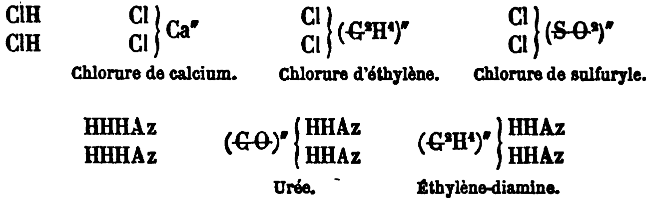
De même qu'un radical polyatomique peut souder

plusieurs molécules d'eau, de même aussi il peut réunir en un faisceau plusieurs molécules d'hydrogène ou d'ammoniaque. Les exemples suivants montrent qu'on peut rapporter une foule de composés aux types hydrogène et ammoniaque plusieurs fois condensés.

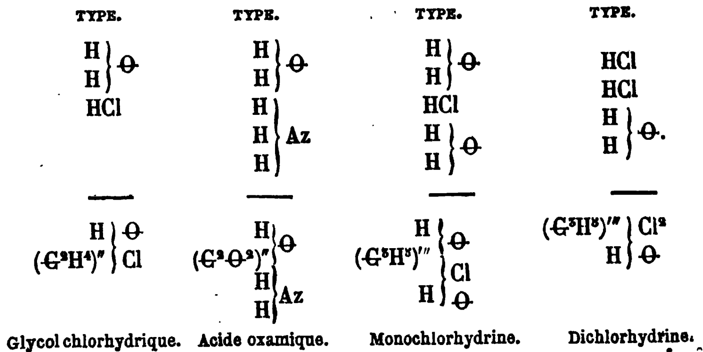
TYPE.	TYPE.	TYPE.	TYPE.
$\left.\begin{matrix}H^2\\H^2\end{matrix}\right\}$ ou $\left\{\begin{matrix}Cl^2\\H^2\end{matrix}\right.$	$\left.\begin{matrix}H^3\\H^3\end{matrix}\right\}$ ou $\left\{\begin{matrix}Cl^3\\H^3\end{matrix}\right.$	$\left.\begin{matrix}H^2\\H^2\\H^2\end{matrix}\right\}Az^2$	$\left.\begin{matrix}H^3\\H^3\\H^3\end{matrix}\right\}Az^3$
$\left.\begin{matrix}(SO^2)''\\Cl^2\end{matrix}\right\}$ Chlorure de sulfuryle.	$\left.\begin{matrix}(PhO)'''\\Cl^3\end{matrix}\right\}$ Chlorure de phosphoryle.	$\left.\begin{matrix}(CO)''\\H^2\\H^2\end{matrix}\right\}Az^2$ Urée.	$\left.\begin{matrix}Cy^3\\H^3\\H^3\end{matrix}\right\}Az^3$ Mélamine.
$\left.\begin{matrix}(CO)''\\Cl^2\end{matrix}\right\}$ Chlorure de carbonyle. (Gaz phosgène.)	$\left.\begin{matrix}Bo'''\\Cl^3\end{matrix}\right\}$ Chlorure de bore.	$\left.\begin{matrix}(C^2O^2)''\\H^2\\H^2\end{matrix}\right\}Az^2$ Oxamide.	$\left.\begin{matrix}(CO)''\\(CO)''\\H^5\end{matrix}\right\}Az^3$ Biuret.
$\left.\begin{matrix}Ca''\\Cl^2\end{matrix}\right\}$ Chlorure de calcium.	$\left.\begin{matrix}Bi'''\\Cl^3\end{matrix}\right\}$ Chlorure de bismuth.	$\left.\begin{matrix}(C^2H^4)''\\H^2\\H^2\end{matrix}\right\}Az^2$ Éthylène-diamine.	$\left.\begin{matrix}(C^2H^4)''\\(C^2H^4)''\\H^5\end{matrix}\right\}Az^3$ Diéthylène-triamine.
$\left.\begin{matrix}(C^2H^4)''\\Cl^2\end{matrix}\right\}$ Chlorure d'éthylène.	$\left.\begin{matrix}(C^3H^5)'''\\Cl^3\end{matrix}\right\}$ Trichlorure d'allyle.	$\left.\begin{matrix}(C^6H^4)''\\H^2\\H^2\end{matrix}\right\}Az^2$ Phénylène-diamine.	$\left.\begin{matrix}(C^6H^3)'''\\H^3\\H^3\end{matrix}\right\}Az^3$ Picramine.

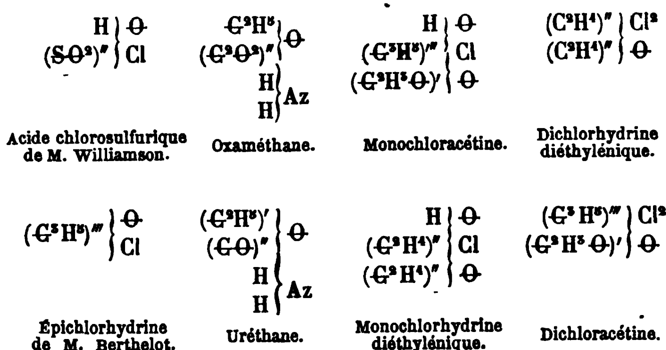
On le voit, toutes ces combinaisons, qu'on rapporte à des types condensés, renferment soit un élément, soit un radical polyatomique. Plusieurs molécules sont ainsi réunies en une seule plus complexe, par la raison que, dans chacune d'elles, un atome est enlevé et que les vides ainsi formés sont comblés par un seul élément ou par un seul groupe indivisible. Il importe de bien se rendre compte de ce rôle des radi-

caux ou éléments polyatomiques, et on peut essayer de le représenter par la notation suivante :



Types mixtes. — On comprend de même qu'un élément ou un radical polyatomique puisse souder l'une à l'autre plusieurs molécules de diverse nature. Ainsi, un élément ou un radical diatomique peut river une molécule d'acide chlorhydrique à une molécule d'eau, en remplaçant dans chacune d'elles un atome d'hydrogène. Par le même procédé, une molécule d'eau peut être annexée à une molécule d'ammoniaque. Trois molécules, dont deux d'acide chlorhydrique et une d'eau, ou deux d'eau et une d'acide chlorhydrique, peuvent être soudées par un radical triatomique ou par deux radicaux diatomiques. Il suffira de quelques exemples pour faire comprendre le sens de ces types mixtes qui ont été introduits dans la science par M. Odling.





Acide chlorosulfurique de M. Williamson. Oxaméthane. Monochloracétine. Dichlorhydrine diéthylénique.

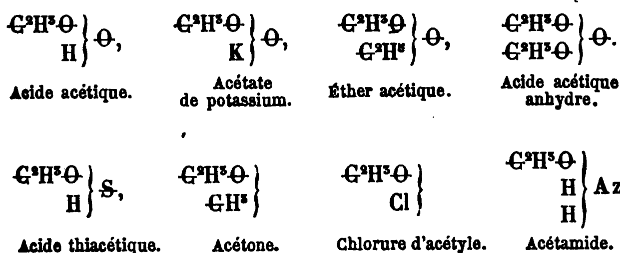
Épichlorhydrine de M. Berthelot. Uréthane. Monochlorhydrine diéthylénique. Dichloracétine.

§ II.

APPRÉCIATION DE LA THÉORIE DES TYPES.

Les développements précédents donnent une idée succincte mais suffisante, je pense, de la théorie dont l'idée première appartient à M. Williamson et dont Gerhardt a été le principal promoteur. Mais l'œuvre de Gerhardt a été agrandie. MM. Odling et Kekulé y ont ajouté des développements importants, et je pense qu'il me sera permis de dire que mes travaux sur le glycol et l'interprétation que j'ai donnée des belles recherches de M. Berthelot, sur la glycérine, ont donné une base solide à la théorie des types condensés, en montrant avec évidence le rôle des radicaux polyatomiques dans les molécules complexes. Mes recherches et mes considérations concernaient le type eau. M. Hofmann les a étendues, de la manière la plus heuheuse et la plus complète, au type ammoniaque, dans ses travaux classiques sur les polyamines. C'est ainsi que la théorie a grandi avec les richesses de la science elle-même. Les nouveaux faits, loin d'être un embarras,

lui ont apporté une force nouvelle. Et si ces découvertes ont été en quelque sorte le couronnement de la théorie, à son tour, combien celle-ci n'a-t-elle pas inspiré de travaux, rectifié de vues, permis de rapprochements, comblé de lacunes. En chimie organique, elle a apporté dans l'interprétation des réactions une clarté, une simplicité inconnues auparavant. Qu'on se reporte au temps où Gerhardt, dans sa première manière, rejetait toutes les formules rationnelles qui pourtant avaient été si heureusement introduites dans la science par les travaux classiques de MM. Dumas et Boullay sur les éthers, de MM. Liebig et Wœhler sur les composés du benzoyle. Conformément à l'idée unitaire, les corps composés étaient représentés par une expression unique, la formule brute. Des formules de ce genre n'exprimaient que la composition atomique et la grandeur de la molécule. Elles ne faisaient pressentir ni le mode de génération, ni les liens de parenté. Elles ne rendaient aucun compte des propriétés; elles ne donnaient qu'une idée insuffisante des réactions. Quand j'adopte pour les principaux dérivés de l'acide acétique les formules



je remarque d'abord que toutes renferment un élément commun : le radical acétyle C^2H^3O. C'est le lien qui unit tous ces corps : il révèle entre eux des rap-

ports de parenté aussi étroits que ceux que met en évidence, dans les composés cuivriques, l'existence du radical cuivre.

La formule



dans laquelle un atome d'hydrogène n'est pas confondu avec les trois autres, me rappelle ensuite ce fait que, des quatre atomes d'hydrogène de l'acide acétique, un seul s'échange facilement contre des métaux ou des groupes organiques; que l'acide acétique est monobasique, qu'il forme un seul éther, un seul chlorure, une seule amide : un seul éther, parce qu'un seul atome d'hydrogène est capable d'être remplacé par un groupe alcoolique; un seul chlorure, parce qu'un seul groupe HΘ est capable d'être remplacé par du chlore, etc.

Si nous prenons un acide bibasique, l'acide succinique, par exemple, la formule



nous montrera que cet acide renferme deux équivalents d'hydrogène capables d'être remplacés par un métal ou par un groupe organique; qu'il est bibasique, qu'il peut former deux éthers, deux chlorures, deux amides : deux éthers, parce que chacun des deux équivalents d'hydrogène typique peut être remplacé par un groupe alcoolique; deux chlorures



parce que chacun des deux groupes HΘ peut être remplacé par un atome de chlore; deux amides, enfin, parce que chacun de ces deux groupes peut être remplacé par un groupe AzH^2.

Enfin, si nous passons à un composé d'un ordre plus élevé, à la glycérine par exemple, la formule



nous montrera immédiatement le caractère triatomique de cette combinaison; elle nous rappelle que 3 atomes d'hydrogène peuvent y être remplacés chacun par un radical d'acide, que 3 groupes (ou résidus typiques) HΘ peuvent y être remplacés soit par du chlore, du brome, ou par des groupes AzH^2, et que trois séries de combinaisons peuvent prendre naissance par l'effet de ces substitutions.

Et quoi de plus saisissant, de plus simple que la manière dont la théorie rend compte de tous ces échanges! Quelle clarté dans les équations génératrices que nous avons eu occasion de citer dans les pages précédentes et que nous pourrions multiplier à l'infini! Mais à quoi bon, puisqu'il s'agit d'une chose qui est presque évidente à priori. La théorie des types est née d'une interprétation plus saine d'un nombre immense de réactions qu'elle envisage comme des doubles décompositions. Elle en est la représentation symbolique. Il est donc tout naturel qu'elle rende compte d'une manière satisfaisante de ces mêmes propriétés que M. Kekulé a nommées typiques (1) et qui ont trait précisément aux échanges dont il s'agit.

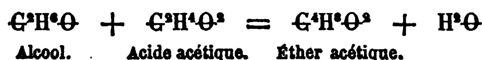
Au lieu de tout cela que voyons-nous dans les formules brutes? Rien que les grandeurs relatives des molécules.

(1) *Lehrbuch der organischen Chemie*, t. I, p. 124.

Que nous disent les formules

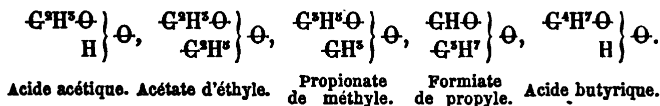


concernant les liens de parenté de l'acide acétique et de l'éther acétique, et comment la seconde nous permettrait-elle de distinguer l'éther acétique de ses isomères, l'éther méthylpropionique, l'éther propylformique et l'acide butyrique? Ces formules sont absolument impuissantes à cet égard et pour éviter de telles confusions il faudrait se reporter aux équations génératrices

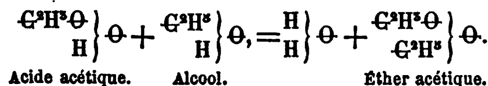


Ainsi faisait Gerhardt à l'époque où il défendait le système unitaire dans le sens restreint du mot. Mais c'est là un détour, un expédient incommode et, de plus, insuffisant; car les formules et les équations typiques que Gerhardt a employées plus tard, sont plus explicites que les équations génératrices dont il s'agit.

Voici les formules :



Quant aux équations typiques en voici une :



Est-il possible d'exprimer d'une manière plus claire

et plus simple ce fait : que la réaction de l'acide acétique sur l'alcool consiste en un échange d'éléments, et que la formation de l'éther acétique est nécessairement liée à celle de l'eau. A coup sûr l'équation typique rend compte des conditions essentielles et, en quelque sorte, du mécanisme de la réaction. A cet égard, on remarque entre quelques chimistes, une singulière divergence d'opinions. Parmi les détracteurs de la notation typique, les uns affirment qu'elle en dit trop, les autres regrettent qu'elle n'en dise pas assez. En admettant, disent les premiers, ces échanges de corps simples contre des groupes, dans des systèmes qu'elle considère comme typiques, la théorie implique des hypothèses sur le groupement moléculaire. Elle ne se borne pas à représenter les faits : elle les dépasse.

Il est vrai, disent les autres, qu'elle interprète à merveille certaines réactions, mais elle est impuissante à les exprimer toutes. Car enfin ces échanges moléculaires, ces doubles décompositions qu'elle peint si bien, ne sont point les seules réactions : il y a des additions et des soustractions moléculaires; et lorsqu'il s'agit de rendre compte de ces métamorphoses, plus ou moins profondes, qui portent atteinte non-seulement à l'échafaudage extérieur, mais à la charpente elle-même de la molécule, les formules typiques sont d'un secours médiocre ou nul.

Les considérations suivantes réduiront ces objections à leur juste valeur.

Les molécules des corps composés constituent des agrégations d'atomes, qui occupent, dans l'espace, une position déterminée. Représenter cet arrangement par une formule ou par une figure plane, est chose impossible et les formules typiques ne sauraient avoir une

telle prétention (1). Mais l'expérience et le raisonnement nous apprennent que dans un système moléculaire, les atomes n'exercent pas les uns sur les autres les mêmes attractions. Suivant leur nature, leur nombre, leur position, quelques-uns sont rivés plus fortement les uns aux autres qu'ils ne le sont à d'autres atomes, leurs voisins. Lorsque donc, l'équilibre étant troublé, la molécule vient à se rompre suivant certaines directions, il peut se trouver, parmi les fragments, des groupes où règnent de plus fortes attractions. Nous les nommons des radicaux composés et nous les faisons figurer, comme des membres séparés et distincts, dans les formules typiques. Est-ce à dire que cette disposition graphique indique la position réelle des atomes, que ces membres ainsi isolés représentent des groupements réels qui occuperaient dans la molécule la place qu'on leur assigne dans la formule? Nullement. Ils rappellent ce fait d'expérience que certaines agrégations d'atomes sont capables de résister à des chocs qui entameront le reste de la molécule, ou si l'on veut ils marquent certaines directions, suivant lesquelles cette molécule pourra se fendre. En un mot, cet arrangement artificiel de la formule ne donne sur la constitution réelle de la molécule que les enseignements que nous pouvons tirer des réactions elles-mêmes.

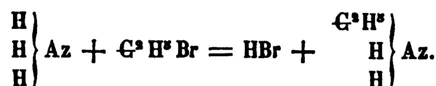
Quand je compare la composition de l'éthylamine à celle de l'ammoniaque, je remarque que la première renferme C^2H^4 de plus que la seconde. Voilà le fait. Quand je dis que l'éthylamine est de l'ammoniaque dans laquelle 1 atome d'hydrogène est remplacé par le groupe éthyle, je franchis à la vérité la limite qui sépare le fait de l'hypothèse; mais mon hypothèse

(1) Kekulé, *Lehrbuch*, t. I, p. 158.

n'est que l'interprétation d'une expérience, et la formule typique



n'indique la constitution de l'éthylamine que dans la mesure où la réaction du bromure d'éthyle, sur l'ammoniaque, me la dévoile elle-même.



Elle me dit que dans cette molécule complexe, 5 atomes d'hydrogène sont unis plus étroitement au carbone que les deux autres ; et en cela elle ne m'induit pas en erreur, car on sait que les 2 atomes d'hydrogène typique, peuvent être remplacés facilement par un autre groupe (Hofmann), tandis qu'il n'en est pas de même des autres atomes d'hydrogène.

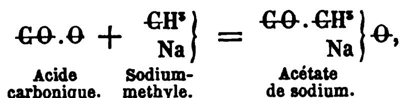
On voit donc que cette formule n'est que l'expression de certains faits. Elle ne les dépasse pas ; elle se borne à rappeler les indications que nous pouvons tirer de l'expérience, sinon sur la position exacte de tous les atomes, du moins sur les rapports mutuels et les fonctions de quelques-uns.

Une telle formule peut-elle exprimer tous les faits? Évidemment non. Quand j'écris l'acide acétique



je rappelle sa formation par le chlorure d'acétyle et l'eau, par l'action de l'oxygène sur l'aldéhyde ; mais je ne fais point prévoir la possibilité de former de l'acé-

tate de sodium, avec l'acide carbonique et le sodium-méthyle (1) (Wanklyn),



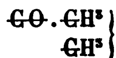
ou l'action de la soude sur le cyanure de méthyle (Dumas, Malaguti et le Blanc). Je ne rends compte ni de la décomposition électrolytique de l'acétate de soude, ni de la formation de l'acétone. Toutes ces réactions font pressentir un certain groupement des atomes dans le radical acétyle, groupement qui n'est point indiqué par le terme C^2H^3O qui figure comme un tout dans la formule typique



Mais dans le cas de l'acide acétique, rien n'est plus facile que de mettre la formule d'accord avec les faits qui viennent d'être rappelés. Il suffit, pour cela, de décomposer le radical en deux groupes CH^3 et CO, et d'écrire cette formule



A la vérité elle est moins simple maintenant, mais elle représente un plus grand nombre de faits. Ce groupe méthyle qui y figure existait dans le cyanure de méthyle, dans le sodium-méthyle : il passe dans l'acétone



Remarquons que la molécule de l'acide acétique ne

(1) *Annales de chimie et de physique*, 3e série, t. LVII, p. 358.

renferme que 2 atomes de carbone et que les groupes ꞒΘ et $\text{Ꞓ}H^3$, en renferment chacun 1. Cette formule ne peut donc guère être décomposée davantage. C'est pour cela que, sans cesser d'être simple, elle interprète si bien toutes les réactions. A l'aide de procédés analogues nous pouvons perfectionner les formules typiques, en décomposant les termes qui expriment les radicaux en un certain nombre de facteurs. Ainsi rien n'empêche de représenter les homologues de l'acide acétique par les formules


Acide propionique.


Acide butyrique, etc.


Acide valérique, etc.

et de donner des formules analogues aux acétones dérivant de ces acides. Il est inutile d'insister sur ce point qui est généralement admis. Mais il ne faut pas perdre de vue que de tels changements introduits dans les formules typiques, doivent représenter des faits sans jamais les dépasser, sous peine de devenir arbitraires; en second lieu, que dans ces décompositions de formules, il y a une limite qu'il faut respecter, de peur d'enlever à la notation typique son principal avantage, celui de la simplicité. Il me semble que quelques chimistes n'ont pas su éviter ce dernier écueil, et que, dans leur désir d'être complets sous ce rapport et profonds, ils se sont résignés à être obscurs. Comment pourrait-il en être autrement dès qu'on essaye de décomposer les formules de corps complexes. Dans un tel procédé, en supposant qu'on évitât toute erreur, on n'échapperait pas, à coup sûr, à l'embarras d'une notation compliquée, sinon confuse. J'insiste sur cette considération et je veux la fortifier par un exemple qui offre un intérêt actuel. J'ai représenté

autrefois la composition de l'acide lactique par la formule



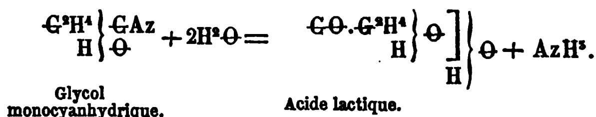
pour marquer que cet acide dérive du propylglycol,



qu'il est diatomique et capable de donner un dichlorure $C^3H^4O.Cl^2$ et un anhydride $C^3H^4O.O$. Cette formule représente donc un certain nombre de réactions de cet acide. Elle est loin de les représenter toutes. En effet, de même que le glycol dicyanhydrique ou le dicyanure d'éthylène se dédouble sous l'influence de la potasse caustique en ammoniaque et en acide succinique (1), de même le glycol monocyanhydrique donne, par l'action des alcalis, de l'acide lactique (2). Tout récemment M. A. R. Catton a obtenu de l'acide lactique en dirigeant un courant d'acide carbonique dans de l'alcool dans lequel il faisait dissoudre en même temps du sodium (3).

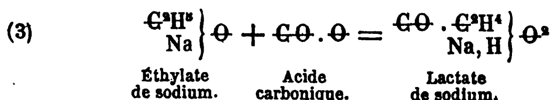
(1) Maxwell Simpson. *Annales de chimie et de physique*, 3e série, t. LXI, p. 224.

(2) Wislicenus. *Annalen der Chemie u. Pharmacie*, t. CXXVIII, p. 9.



L'acide lactique ainsi formé est identique avec l'acide paralactique qu'on retire de la viande. La synthèse de l'acide lactique ordinaire a été réalisée depuis longtemps par M. Strecker au moyen de l'alanine obtenue par l'action de l'acide cyanhydrique sur l'aldéhyde. M. Wislicenus est arrivé au même résultat, en prenant l'aldéhyde comme point de départ.

(3)



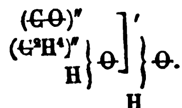
La formule $\left.\begin{matrix}C^3H^4O\\ H^2\end{matrix}\right\}O^2$

ne rend pas compte d'une manière satisfaisante de ces nouveaux cas de formation de l'acide lactique; car elle ne fait point voir que le radical C^3H^4O se compose, selon toute apparence, de deux termes, ainsi que l'indiquent les deux expériences précédentes. Mais il est facile, il est légitime de donner satisfaction sur ce point en introduisant dans la formule de l'acide lactique, un changement analogue à celui que nous avons fait subir à celle de l'acide acétique. La formule



exprime d'une manière satisfaisante ces nouvelles réactions.

J'ai insisté à plusieurs reprises sur les fonctions différentes que remplissent, dans l'acide lactique, les deux atomes d'hydrogène que nous considérons comme typiques et que j'ai séparés dans la formule précédente. M. Perkin (1) a exprimé très-heureusement cette pensée en disant que l'acide lactique est à la fois acide et alcool. M. Wislicenus (2) s'est efforcé récemment de la traduire dans la notation même en écrivant la formule dont il s'agit :



Les deux atomes d'hydrogène occupent ici une place parfaitement distincte; l'un fait partie du groupe, il n'est



(1) *Chemical News*, 1861, p. 82.

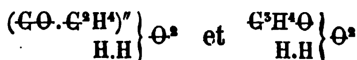
(2) *Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. CXXV, p. 41, et t. CXXVIII, p. 1.

point remplaçable par un métal électropositif; l'autre est en dehors du groupe : c'est l'hydrogène basique.

En introduisant dans la formule de l'acide lactique le groupe ou résidu typique, comme il l'appelle,



M. Wislicenus interprète l'expérience de la décomposition du glycol monocyanhydrique (1). Il appuie sa formule sur un fait : il est dans son droit. Mais je demande si cette formule exprime aussi clairement que la formule plus simple les liens de parenté de l'acide lactique avec le propylglycol, la formation du chlorure de lactyle, celle des composés polylactiques et si l'inconvénient d'une forme un peu compliquée est compensé par l'avantage que la formule offre pour l'interprétation d'autres réactions. Il est permis d'en douter et de préférer, pour l'usage ordinaire, les formules plus simples



où les deux résidus typiques H Θ sont confondus.

Je crois qu'il ne faut point oublier que la théorie des types et la notation qui en découle sont un merveilleux instrument d'exposition et de classification, et que les services qu'elles ont rendus à la science découlent en grande partie de la simplicité de la conception et de la clarté de la forme. Ces avantages les ont fait adopter par les auteurs des ouvrages les plus estimés qui aient paru, sur la chimie organique, dans ces dernières années, par M. Weltzien dans son remarquable *Tableau systématique des combinaisons orga-*

(1) Voir la note de la page 110.

niques (1) par M. Limpricht (2) dans son excellent *Traité* et surtout par M. Kekulé dans son classique *Traité de Chimie organique* (3).

Mais quoi, dira-t-on, est-ce là la seule signification de la théorie des types? N'est-elle qu'un expédient commode pour l'interprétation des réactions? N'est-elle pas subordonnée à quelque principe général qui en donne la raison d'être? Questions importantes et qui demandent un sérieux examen.

Un chimiste éminent a dirigé il y a quelques années contre la théorie des types des attaques plus sérieuses au fond que mesurées dans la forme (4). Comment admettre, a dit M. Kolbe, que la nature ait pu s'astreindre à jeter toutes les combinaisons organiques et minérales dans le moule de quatre substances, choisies au hasard, l'hydrogène, l'acide chlorhydrique, l'eau, l'ammoniaque, et à ne produire en quelque sorte que des variations sur ces quatre thèmes?

De plus, quelle liaison naturelle existe-t-il entre la plupart des composés organiques et l'eau, l'hydrogène, l'acide chlorhydrique? D'après M. Kolbe, ces rapprochements typiques sont artificiels et arbitraires, et il convient de faire dériver les combinaisons organiques, c'est-à-dire les combinaisons du carbone, de l'acide carbonique qui en est la source première.

Ces objections ne sont pas sans portée. J'y ai ré-

(1) *Systematische Zusammenstellung der organischen Verbindungen*, von C. Weltzien. Braunschweig, 1860.

(2) *Lehrbuch der organischen Chemie*, von H. Limpricht. Braunschweig, 1860.

(3) *Lehrbuch der organischen Chemie oder Chemie der Kohlenstoff-Verbindungen*, von Dr Aug. Kekulé, t. I. Erlangen, 1859.

(4) Voir principalement : Kolbe, *Ueber den natürlichen Zusammenhang der organischen mit den unorganischen Verbindungen*, etc. (Annalen der Chemie und Pharmacie, t. CXIII, p. 293.)

pondu (1) en faisant voir que les types hydrogène, eau et ammoniaque ne sont pas choisis au hasard, mais représentent trois formes de combinaison entre lesquelles la théorie peut établir un lien. On peut, en quelque sorte, réduire ces trois types en un seul et les rapporter à de l'hydrogène plus ou moins condensé. Ainsi l'eau apparaît comme de l'hydrogène deux fois condensé dans lequel l'atome diatomique oxygène est venu prendre la place de H^2. L'ammoniaque apparaît comme de l'hydrogène trois fois condensé dans lequel l'élément triatomique azote est venu prendre la place de H^3. Cette pensée est exprimée par les formules suivantes :

HH	HCl	Acide chlorhydrique.
H^2H^2	$H^2\text{Ꝋ}''$	Eau.
H^3H^3	H^3Az'''	Ammoniaque.
H^4H^4	$H^4\overset{\text{IV}}{\text{Ꞓ}}$	Gaz des marais.
H^5H^5	$Cl^5\overset{\text{V}}{Ph}$	Perchlorure de phosphore.
H^6H^6	$Cl^6(\overset{\text{VI}}{Al^2})$	Chlorure d'aluminium.

Ainsi, tandis que le chlore ne possède que le pouvoir de se substituer à un atome d'hydrogène, l'oxygène peut se substituer à deux atomes d'hydrogène, l'azote à trois, etc., et ces différences dans la valeur de substitution sont représentées dans les formules précédentes par les accents $'$ $''$ $'''$, etc. (2).

(1) *Répertoire de Chimie pure*, t. II, p. 354, et *Répertoire de Chimie pure*, t. III, p. 418.

(2) Dès 1855, j'ai cherché à dégager et à définir le principe fondamental de la théorie des types, en faisant voir que le lien qui les unit réside dans la valeur de substitution différente que possèdent l'hydrogène, le chlore, l'oxygène, l'azote, le phosphore. Je représentais le phosphore *tribasique* par la formule $P{=}p^3$ (trois petits atomes, triatomique). (*Annales de Chimie et de Physique*, 3e série, t. XLIV, p. 305.)

Mais l'oxygène qui peut se substituer à deux atomes d'hydrogène, peut aussi se combiner avec deux atomes d'hydrogène : sa puissance de combinaison, égale à sa valeur de substitution, est double de celle du chlore. Il est diatomique. De même l'azote qui se substitue à trois atomes d'hydrogène peut aussi se combiner avec trois atomes d'hydrogène : sa puissance de combinaison est triple de celle du chlore. Il est triatomique. On peut donc dire, en donnant une autre forme, une forme plus claire, à la pensée exprimée plus haut, qu'il existe un type eau parce qu'il existe un élément diatomique oxygène; qu'on est fondé à admettre un type ammoniaque parce qu'il existe un élément triatomique azote (1). C'est ainsi que la théorie des types se subordonne à un principe fondamental qui la domine, en quelque sorte, et qui lui donne sa raison d'être. Non, les types ne sont point choisis au hasard puisqu'ils représentent des formes de combinaison déterminées par une propriété fondamentale des éléments : leur valeur de substitution, leur puissance de combinaison, leur atomicité. Il est évident qu'on pourrait les multiplier, en poursuivant cet ordre d'idées, et porter le nombre des types fondamentaux de 3 à 5, comme le montre le tableau suivant :

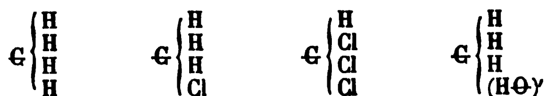
(1) Kekulé *Lehrbuch*, t. I, p. 114. A. Wurtz. *Nouvelles observations sur la théorie des types* (Répertoire de chimie pure, t. III, p. 419).

HH' Hydrogène.	$H^2\Theta''$ Eau.	H^3Az''' Ammoniaque.	$H^4\overset{IV}{C}$ Gaz des marais.	$Cl^5\overset{V}{Ph}$ Perchlorure de phosphore.	$Cl^6\overset{VI}{Al^2}$ Chlorure d'aluminium.
HCl' Acide chlorhydrique.	H^2S'' Hydrogène sulfuré.	H^3Ph''' Hydrogène phosphoré.	$Cl^4\overset{IV}{C}$ Perchlorure de carbone.	$ClH^4\overset{V}{Az}$ Chlorhydrate d'ammoniaque.	$\Theta^3\overset{VI}{Al^2}$ Oxyde d'aluminium.
HBr' Acide bromhydrique.	H^2Se'' Hydrogène sélénié.	H^3As''' Hydrogène arsenié.	$\Theta''^2\overset{IV}{C}$ Acide carbonique.	$IH^4\overset{V}{Ph}$ Iodhydrate d'hydrogène phosphoré.	$Cl^6\overset{VI}{Fe^2}$ Chlorure ferrique.
$K'Cl$ Chlorure de potassium.	$HK\Theta''$ Hydrate de potassium.	Et^3Az''' Triéthylamine.	$S''^2\overset{IV}{C}$ Sulfure de carbone.	$Et^3\overset{V}{Ph}S$ Sulfure de triéthylphosphine.	$\Theta^3\overset{VI}{Fe^2}$ Oxyde ferrique.
$Ag'Cl$ Chlorure d'argent.	$Ag^2\Theta''$ Oxyde d'argent.	Et^3Ph''' Triéthylphosphine.	$Cl^4\overset{IV}{Si}$ Chlorure de silicium.	$Cl^5\overset{V}{Sb}$ Perchlorure d'antimoine.	$Cl^6(\overset{VI}{C^6H^3})$ Trichlorure de benzine trichlorée.
HEt' Hydrure d'éthyle.	$HEt\Theta''$ Hydrate d'éthyle.	Cl^3As''' Chlorure d'arsenic.	$\Theta^2\overset{IV}{Si}$ Acide silicique.	$I^2Et^3\overset{V}{Sb}$ Diiodure de triéthylstibine.	$Cl^6\overset{VI}{C^2}$ Sesquichlorure de carbone.
$EtEt'$ Éthyle.	$Et^2\Theta''$ Oxyde d'éthyle.	Cl^3Sb''' Chlorure d'antimoine.	$Et^4\overset{IV}{Si}$ Silicium-éthyle.	$ClEt^4\overset{V}{As}$ Chlorure de tétréthylarsine.	$H^6\overset{VI}{C^2}$ Hydrure d'éthyle.
$Et'Cl$ Chlorure d'éthyle.	Et^2S'' Sulfure d'éthyle.	Cl^3Bo''' Chlorure de bore.	$Cl^4\overset{IV}{Sn}$ Perchlorure d'étain.	$Cl^2Et^3\overset{V}{As}$ Dichlorure de triéthylarsine.	$\Theta''H^4\overset{VI}{C^2}$ Aldéhyde.
	$Ca''\Theta''$ Oxyde de calcium.	Cl^3Bi''' Chlorure de bismuth.	$Et^4\overset{IV}{Sn}$ Stannéthyle.	$Cl^3Et^2\overset{V}{As}$ Trichlorure de diéthylarsine.	
	$(C^2H^4)''\Theta''$ Oxyde d'éthylène.	Cl^3V''' Chlorure de vanadium.	$Cl^4\overset{IV}{Ti}$ Chlorure de titane.	$Cl^4Et\overset{V}{As}$ Tétrachlorure de monéthylarsine.	
		$Cl^3(C^3H^5)'''$ Trichlorure d'allyle.	$Cl^4\overset{IV}{Zr}$ Chlorure de zirconium.		
			$Br^4\overset{IV}{\left[\begin{matrix}C^3H^5\\C^3H^5\end{matrix}\right]}$ Tétrabromure d'allyle.		

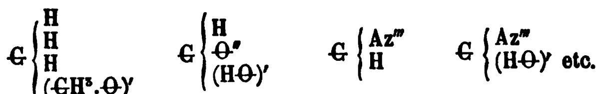
Rien n'empêcherait, d'ailleurs, d'admettre des types résultant de la condensation des précédents et de combiner ceux-ci entre eux, pour représenter des composés d'un ordre plus élevé. Deux atomes d'aluminium, en se juxtaposant, en se combinant entre eux, acquièrent une puissance de combinaison = 6. De là le type condensé Al^2Cl^6.

Les combinaisons organiques pourraient toutes être dérivées du type CH^4 (1). Mais il est à remarquer que

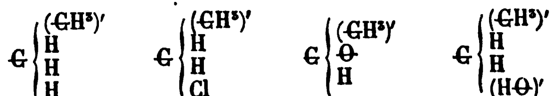
(1) On aurait ainsi les formules suivantes :



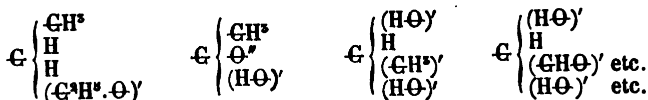
Gaz des marais. Chlorure de méthyle. Chloroforme. Hydrate de méthyle.



Oxyde de méthyle. Acide formique. Acide cyanhydrique. Acide cyanique.

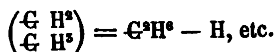


Hydrure d'éthyle. Chlorure d'éthyle. Aldéhyde. Hydrate d'éthyle.



Oxyde d'éthyle. Acide acétique. Glycol. Acide glycolique.

Pour les formules des séries supérieures, il suffirait de remplacer le groupe (CH^3) par des groupes alcooliques plus compliqués; et rien n'empêcherait de décomposer ceux-ci ; d'écrire l'éthyle



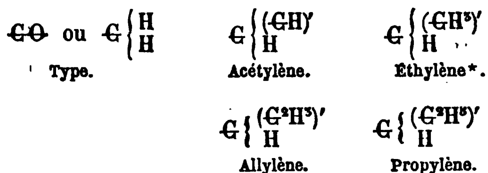
Les composés précédents sont saturés : ils dérivent du type saturé

ce type peut être ramené au type eau deux fois condensé (1).

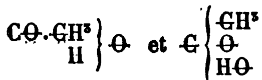
Quant au type acide carbonique, tel que l'adoptait M. Kolbe, il se confond avec le type eau (2). Et il est évident que le type eau H^{2}Ɵ offre sur le type (ꞒƟ)$'$Ɵ$''$ cet avantage qu'il permet l'introduction d'un seul groupe monoatomique à la place d'un atome d'hydrogène : H^2 est divisible (ꞒƟ)$''$ ne l'est pas.

Quoi qu'il en soit, ce que nous avons voulu établir, nous semble démontré, savoir, que le principe de l'ato-

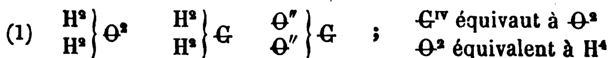
ꞒH^4. Quant à ceux qui ne le sont pas, on peut les rapporter au type oxyde de carbone ꞒƟ qui équivaut à ꞒH^2.

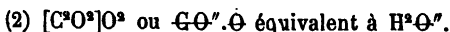


Mais il me semble que de telles formules n'offriraient aucun avantage, au moins pour l'exposition, sur les formules typiques généralement usitées. Elles sont moins simples; et, à tout prendre, elles en diffèrent moins qu'on ne pense. Un chimiste distingué, M. Debus, vient de proposer, pour l'acide acétique, la formule qui rentre dans ce système. Qu'il me soit permis de faire observer que les deux formules



ne diffèrent point essentiellement l'une de l'autre; le groupe HƟ, qui y figure (comme dans celles qu'emploie M. Kolbe), ne représente que le résidu typique H^{2}Ɵ — H. Le groupe ꞒH^3 existe dans l'une et dans l'autre; et le second atome de carbone est en rapport direct avec l'atome d'oxygène. Ainsi, qu'on rapporte l'acide acétique au type eau, ou au type ꞒH^4, on y admet à peu près les mêmes groupes ; et comment pourrait-il en être autrement, puisque l'une et l'autre formules sont fondées sur l'interprétation des réactions de l'acide acétique.


(1) H^2 H^2 }Ɵ^2 H^2 H^2 }Ꞓ Ɵ$''$ Ɵ$''$ }Ꞓ ; Ꞓ^{IV} équivaut à Ɵ^2 ; Ɵ^2 équivalent à H^4


(2) [C^{2}O^2]O^2 ou ꞒƟ$''$.Ɵ équivalent à H^{2}Ɵ$''$.

* Formule de M. Kolbe.

micité des éléments établit une liaison naturelle entre les types.

Dans les pages suivantes notre tâche sera de définir ce principe et de montrer son importance au point de vue des théories générales de la chimie.

§ III.

ATOMICITÉ DES RADICAUX COMPOSÉS.

Le principe de l'atomicité s'est établi dans la science lentement et par degrés. Il est contenu en germe dans la loi des proportions multiples et surtout dans les lois de Gay-Lussac relatives aux rapports volumétriques qui président aux combinaisons des corps gazeux.

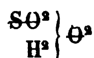
1 vol. de chlore se combine avec 1 vol. d'hydrogène.

1 vol. d'oxygène se combine avec 2 vol. d'hydrogène.

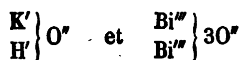
1 vol. d'azote se combine avec 3 vol. d'hydrogène.

La capacité de combinaison des trois corps, pour l'hydrogène, est donc essentiellement différente. L'importance de cette déduction a moins frappé les chimistes, dans le principe, par la raison que la loi des proportions multiples leur apprenait, d'un autre côté, que le pouvoir de combinaison d'un élément pour un autre s'exerce par degrés. Comment auraient-ils accordé au fait de la triatomicité de l'azote dans l'ammoniaque l'attention qu'il mérite, alors qu'ils savaient qu'un volume d'azote se combine aussi avec 1/2 vol. d'oxygène qui équivaut à 1 vol. d'hydrogène? D'ailleurs l'idée de l'atomicité ou de l'équivalence des atomes n'a pu se faire jour qu'au moment où la notion de l'atome a été nettement séparée de celle de l'équivalent et nous savons quelle confusion a longtemps régné à cet égard. Mais, une fois cette distinction établie, on a

reconnu que les radicaux simples ou composés ne sont pas équivalents entre eux, ne possèdent pas la même valeur de substitution ou la même puissance de combinaison. Dans son mémoire sur l'acide thiacétique M. Kekulé a mentionné la *nature bibasique du soufre* (1). Développant l'idée de M. Williamson sur la valeur de substitution du groupe SO^2 dans l'acide sulfurique



où il remplace 2 at. d'hydrogène, M. Odling (2) a appliqué cette vue à d'autres radicaux composés et, chose importante, à un certain nombre d'éléments. Il a fait remarquer que, tandis que le potassium ne déplace qu'un atome d'hydrogène de l'eau et ne possède, par conséquent, qu'une valeur de substitution égale à celle de l'hydrogène, le bismuth, par exemple, possède une valeur de substitution égale à celle de trois atomes d'hydrogène. Il a donné à cette pensée une forme très-claire en représentant la composition de la potasse et de l'oxyde de bismuth par les formules



dans lesquelles les accents marquent précisément cette valeur de substitution, qu'on nomme aujourd'hui atomicité.

J'ai moi-même appelé l'attention sur les différences qui existent entre le pouvoir de combinaison des éléments dans mon Mémoire sur les radicaux organiques

(1) *Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. XC, p. 310. Juillet 1854.
(2) *On the Constitution of acids and salts. Quarterly Journal of the Chemical Society*, t. VII, p. 1. Janvier 1855.

où je qualifie l'azote et le phosphore de « radicaux tribasiqúes (1). »

Ce sont là les origines de la théorie de l'atomicité des éléments. Mais cette théorie n'a acquis une importance réelle que le jour où la notion des radicaux polyatomiques a été acquise à la chimie organique. Je crois l'y avoir introduite et mes déductions ont eu pour base d'abord le travail de M. Berthelot sur la glycérine et puis mes propres recherches sur les glycols. Il convient donc, pour montrer l'enchaînement logique et le développement successif de toutes ces idées, de définir d'abord ce qu'on entend par cettte expression, si souvent usitée aujourd'hui, de radicaux polyatomiques, et de faire voir comment la notion des radicaux composés, en général, dérive de celle de la saturation des corps.

Saturation. On connaît un nombre très-considérable de carbures d'hydrogène : or l'expérience apprend que dans aucun de ces corps la proportion de cet élément ne dépasse celle qu'indique la formule générale



$$C^nH^{2n+2}$$

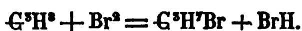
Ainsi les carbures les plus riches en hydrogène que l'on connaisse sont les suivants :

CH^4	Hydrure	de méthyle.
C^2H^6	—	d'éthyle.
C^3H^8	—	de propyle.
C^4H^{10}	—	de butyle.
C^5H^{12}	—	d'amyle.
C^6H^{14}	—	d'hexyle.
C^7H^{16}	—	d'heptyle.
C^8H^{18}	—	d'octyle.
C^9H^{20}	—	de nonyle.
$C^{10}H^{22}$	—	de décyle.

(1) *Annales de chimie et de physique*, 3e série, t. XLIV, p. 306. Voir la note de la page 113.

Ces carbures d'hydrogène sont dits saturés parce qu'ils ne peuvent entrer en combinaison directe avec aucun autre élément. Pris comme un tout, ils se montrent indifférents : ils ne peuvent se modifier que par substitution.

Considérons l'hydrure de propyle C^3H^8. Le brome ne pourra réagir sur ce corps qu'à la condition de lui enlever de l'hydrogène.



$$C^3H^8 + Br^2 = C^3H^7Br + BrH.$$

Dans cette première réaction, le corps C^3H^8 se comporte comme un hydrure C^3H^7H : le groupe C^3H^7 a passé intact du carbure d'hydrogène primitif dans le composé bromé C^3H^7Br. Celui-ci est saturé comme l'autre : la somme des atomes d'hydrogène et de brome est égale à 8. Il se comporte comme le bromure d'un radical C^3H^7 et nous voyons que ce radical dérive du carburé saturé C^3H^8 par la soustraction de 1 atome d'hydrogène. Ce dernier étant enlevé le reste $C^3H^7 = C^3H^8 - H$ cesse d'être saturé. Il fait fonction de radical monoatomique : il peut se substituer à un atome d'hydrogène; il peut aussi se combiner avec un atome d'hydrogène ou avec l'équivalent d'un atome d'hydrogène, par exemple 1 atome de chlore, de brome, d'iode, de cyanogène, d'amidogène, de propyle. Il complète alors sa saturation. Les composés suivants dans lesquels il entre sont tous saturés.

$(C^3H^7)'Cl$	Chlorure de propyle.
$(C^3H^7)'Br$	Bromure de propyle.
$(C^3H^7)'I$	Iodure de propyle.
$(C^3H^7)'(HO)'$	Alcool propylique.
$(C^3H^7)'Cy$	Cyanure de propyle.
$(C^3H^7)'(H^2Az)'$	Propylamine.
$(C^3H^7)'(C^3H^7)'$	Propyle libre.

Le carbure C^3H^6, le propylène, diffère du carbure

saturé C^3H^8 par 2 atomes d'hydrogène qu'il renferme en moins. Pour compléter sa saturation il a donc besoin de se combiner avec l'équivalent de 2 atomes d'hydrogène. On sait, en effet, qu'il peut entrer en combinaison directe avec 2 atomes de chlore, de brome.

$(C^3H^6)''$	Propylène.
$(C^3H^6)''Cl^2$	Chlorure de propylène.
$(C^3H^6)''Br^2$	Bromure de propylène.

Il possède donc un pouvoir de combinaison égal à 2 atomes d'hydrogène, et il peut se substituer à 2 atomes d'hydrogène. On exprime cela en disant qu'il fonctionne comme un radical diatomique. Dans les composés suivants il joue le rôle de 2 atomes d'hydrogène.

$(C^3H^6)''(HO)^2$	Propylglycol (1).
$(C^3H^6)''(AzH^2)^2$	Propylène-diamine.

Supposons maintenant que le carbure saturé C^3H^8 perde 3 atomes d'hydrogène, il aura besoin pour compléter sa saturation de se combiner avec l'équivalent de 3 atomes d'hydrogène; il pourra se substituer à 3 atomes d'hydrogène; en un mot il pourra fonc-

(1) Cette formule ne diffère point de la formule typique



Celle-ci exprime cette pensée que le propylène est substitué à deux atomes d'hydrogène. L'autre formule met plutôt en relief cette autre pensée connexe que le propylène possède un pouvoir de combinaison = 2. En effet, chacun des groupes HO équivaut à 1 atome d'hydrogène, puisqu'il leur manque H pour former de l'eau : le reste, $(HO)' = H^2O - H$ fonctionne comme radical monoatomique. A cet égard, il est utile d'ajouter que ce reste ne représente nullement de l'eau oxygénée, comme l'admettent quelques chimistes. Celle-ci est $H^2O^2 = (HO)'(HO')$ et renferme les restes de *deux* molécules d'eau qui auraient perdu deux atomes d'hydrogène $H^4O^2 - H^2$.

tionner comme radical triatomique. Il joue ce rôle dans les composés suivants :

$(C^3H^5)'''Cl^3$	Trichlorhydrine.
$(C^3H^5)'''Br^3$	Tribromhydrine.
$(C^3H^5)'''(HO)'Cl^2$	Dichlorhydrine.
$(C^3H^5)'''2(HO)'Cl$	Monochlorhydrine.
$(C^3H^5)'''3(HO)'$	Glycérine.

En résumé l'atomicité d'un radical hydrocarboné, dépend de son état de saturation. Pour chaque atome d'hydrogène qui se détache de l'hydrocarbure saturé, le résidu ou le reste, qui fait fonction de radical, avance d'un degré dans l'atomicité.

C^3H^8	Hydrocarbure saturé.
$C^3H^8 - H = (C^3H^7)'$	Radical monoatomique propyle.
$C^3H^8 - H^2 = (C^3H^6)''$	— diatomique propylène.
$C^3H^8 - H^3 = (C^3H^5)'''$	— triatomique glycéryle (1).

Ces considérations offrent une haute importance, et il convient de les définir clairement et de les généraliser.

L'hydrogène se combine, comme on sait, avec 1 atome de chlore, avec 1 atome de brome, etc. C'est un élément monoatomique ; il possède un pouvoir de combinaison représenté par 1 ; il représente une unité de

(1) Je crois avoir exprimé le premier cette pensée que l'atomicité d'un radical hydrocarboné est en rapport avec la perte d'hydrogène qu'a subie ce radical. Voici comment je m'exprimais, en 1855 (avril) (*Annales de chimie et de physique*, 3e série, t. XLIII, p. 492), dans une note où le radical C^3H^5 a été considéré pour la première fois comme triatomique : « Si l'on exprime la constitution de l'alcool propylique par la formule

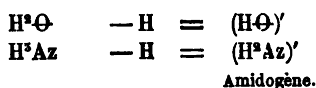


$$\left.\begin{matrix} C^6H^7 \\ H \end{matrix}\right\} O^2$$

dans laquelle le radical C^6H^7 remplace un équivalent d'hydrogène, on conçoit, en effet, que le groupe $C^6H^5 = C^6H^7 - H^2$ puisse se substituer à trois équivalents d'hydrogène et former ainsi le lien entre trois molécules d'eau conjuguées. »

combinaison ou d'affinité. Toutes les fois donc qu'on enlève à une combinaison quelconque, qui est saturée, 1 atome d'hydrogène ou un élément monoatomique semblable à l'hydrogène ou un groupe équivalant à 1 atome d'hydrogène, on diminue d'une unité la somme des affinités qui résident dans tous les éléments de cette combinaison et qui y sont satisfaites. Le résidu ou reste fonctionne alors comme un radical monoatomique. D'un autre côté, si l'on enlève à un composé saturé quelconque, 2 atomes d'hydrogène ou de chlore, etc., le reste remplira le rôle d'un radical diatomique.

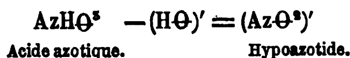
Voici quelques exemples :



$H^2\Theta - H = (H\Theta)'$

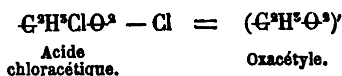
$H^3Az - H = (H^2Az)'$

Amidogène.



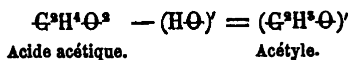
$AzH\Theta^3 - (H\Theta)' = (Az\Theta^2)'$

Acide azotique. — Hypoazotide.



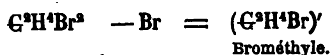
$C^2H^3Cl\Theta^2 - Cl = (C^2H^3\Theta^2)'$

Acide chloracétique. — Oxacétyle.



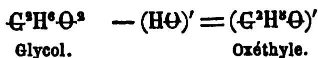
$C^2H^4\Theta^2 - (H\Theta)' = (C^2H^3\Theta)'$

Acide acétique. — Acétyle.



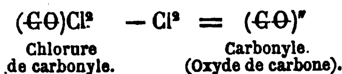
$C^2H^4Br^2 - Br = (C^2H^4Br)'$

Brométhyle.



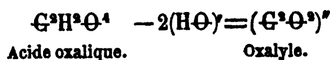
$C^2H^6\Theta^2 - (H\Theta)' = (C^2H^5\Theta)'$

Glycol. — Oxéthyle.



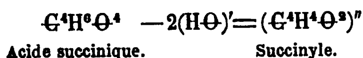
$(C\Theta)Cl^2 - Cl^2 = (C\Theta)''$

Chlorure de carbonyle. — Carbonyle. (Oxyde de carbone).



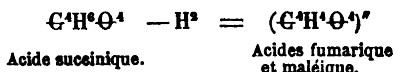
$C^2H^2\Theta^4 - 2(H\Theta)' = (C^2\Theta^2)''$

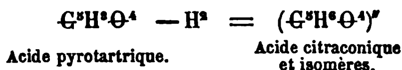
Acide oxalique. — Oxalyle.

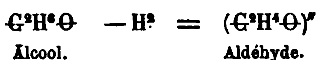


$C^4H^6\Theta^4 - 2(H\Theta)' = (C^4H^4\Theta^2)''$

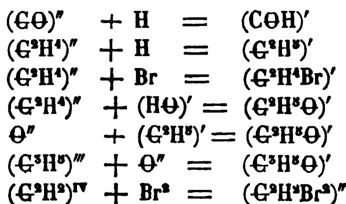
Acide succinique. — Succinyle.







Réciproquement, l'atomicité d'un reste ou d'un radical diminuera d'un degré par chaque addition d'un atome d'hydrogène, ou, en général, d'un élément ou d'un groupe représentant une unité de combinaison.



Il ne sera pas inutile de définir les fonctions que peuvent remplir les restes ou résidus ainsi engendrés, soit comme groupes possédant une certaine valeur de substitution, soit comme radicaux proprement dits, capables d'entrer en combinaison directe. Ces considérations nous offriront l'occasion, non-seulement d'entrer plus avant dans la notion de l'atomicité des radicaux, mais encore de préciser le sens, aujourd'hui élargi, du mot radical.

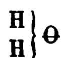
Remarquons d'abord qu'aucun des restes ou radicaux monoatomiques, hydrocarbonés ou autres, que nous avons eu occasion de considérer, n'existe à l'état de liberté; la même observation s'applique aux radicaux triatomiques et en général aux radicaux organiques (carbonés) d'atomicité impaire. Les radicaux d'atomicité paire, au contraire, tels que l'éthylène et ses homo-

logues, le carbonyle, peuvent exister à l'état de liberté et entrer en combinaison directe avec des éléments. Ceci est une conséquence de l'atomicité des éléments, ainsi que nous l'établirons plus loin. Pour le moment nous nous bornons à signaler le fait : les radicaux monoatomiques n'existent pas à l'état de liberté comme tels. Pour devenir libres ils ont besoin de se combiner, en quelque sorte, avec eux-mêmes : leur molécule est double, comme celle des éléments monoatomiques eux-mêmes. Ainsi, si de C^2H^6 on retranche H, on a un résidu $(C^2H^5)'$ qui possède une valeur de combinaison et de substitution = 1 et qui, à ce titre, peut se substituer dans l'eau à 1 atome d'hydrogène; mais, au moment où il est mis en liberté, ce groupe se combine avec lui-même pour former l'éthyle libre.



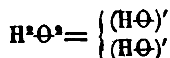
$$C^2H^5 + C^2H^5 = C^4H^{10}$$

combinaison saturée. De même si de l'eau



$$\left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}O$$

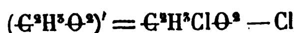
on retranche H, on a un résidu $(HO)'$, qui possède une valeur de substitution = 1. Dans l'eau oxygénée H^2O^2 ce résidu ou reste est contenu deux fois; il y est en quelque sorte combiné avec lui-même :



$$H^2O^2 = \left\{\begin{matrix}(HO)'\\(HO)'\end{matrix}\right.$$

Le groupe $(HO)'$ équivaut à une unité de combinaison; aussi figure-t-il dans le tableau précédent au même titre que l'hydrogène, le chlore, le brome.

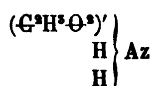
Le reste oxacétyle



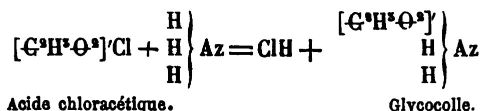
$$(C^2H^3O^2)' = C^2H^3ClO^2 - Cl$$

qui représente de l'acide chloracétique, moins du

chlore, fait fonction de radical monoatomique : il entre comme tel dans la formule

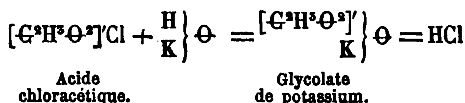


qui exprime la composition du glycocolle. En donnant naissance à ce dernier corps sous l'influence de l'ammoniaque, selon la belle réaction découverte par M. Cahours, l'acide chloracétique se comporte, en réalité, comme le chlorure du radical monoatomique oxyacétyle :



Acide chloracétique. Glycocolle.

Il joue le même rôle lorsqu'il se transforme, sous l'influence de la potasse, en acide glycolique, d'après MM. R. Hoffmann et Kekulé.

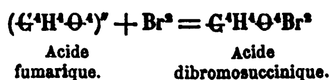


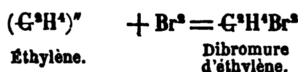
Acide chloracétique. Glycolate de potassium.

Les acides fumarique et maléique (1) diffèrent de l'acide succinique par 2 atomes d'hydrogène qu'ils renferment en moins, et si le dernier acide est saturé, comme tout porte à l'admettre, les deux autres ne peuvent arriver à l'état de saturation qu'en fixant deux éléments ou deux groupes représentant deux unités de combinaison. Aussi, d'après les belles recherches de M. Kekulé, peuvent-ils absorber directement soit deux atomes d'hydrogène pour former de l'acide succinique, soit deux atomes de brome pour former de

(1) Voir le tableau des pages 125 et 126.

l'acide dibromosuccinique. Ainsi que l'a fait remarquer M. Kekulé, il existe entre l'acide fumarique et l'acide dibromosuccinique, exactement le même rapport qu'entre l'éthylène et le bromure d'éthylène (1).

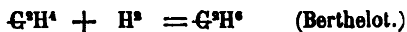




L'éthylène et l'acide fumarique se combinent directement avec le brome, pour passer à l'état de combinaison saturée : l'un et l'autre jouent le rôle de radical dans cette réaction.

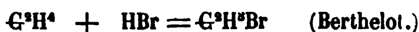
Les mêmes remarques s'appliquent aux acides citraconique, itaconique, mésaconique qui diffèrent de l'acide pyrotartrique par 2 atomes d'hydrogène et qui peuvent se combiner directement avec 2 atomes de brome (2).

Nous pourrions étendre ces considérations à un grand nombre d'autres composés non saturés. Qu'il nous suffise de montrer, par quelques exemples, qu'une foule de réactions en apparence les plus diverses offrent au fond une grande analogie, lorsqu'on les considère au point de vue général qui vient d'être exposé, et qui établit une corrélation entre l'atomicité des radicaux et leur état de saturation :





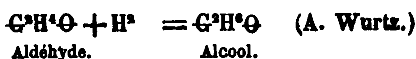


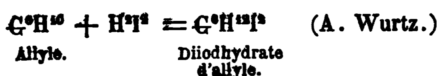


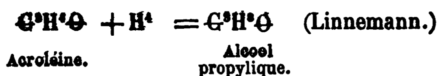
(1) *Annales de chimie et de physique*, 3e série, t. LXIII, p. 371.
(2) Kekulé, *Annales de chimie et de physique*, 3e sèrie, t. LXV, p. 117.







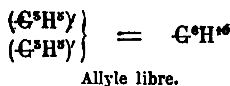






On peut dire que tous les corps qui possèdent la propriété de s'unir directement à 1 molécule d'hydrogène, de chlore, de brome, d'acide bromhydrique jouent le rôle de radicaux diatomiques, au même titre que le gaz oléfiant ou le zinc.

Tous ces radicaux sont d'atomicité paire, ils existent à l'état de liberté. Ceux qui sont d'atomicité impaire ne peuvent exister, comme tels, à l'état de liberté. Ce sont des restes qui peuvent entrer en combinaison, et qui possèdent alors une valeur de substitution en rapport avec leur état de saturation. Tels sont l'éthyle et ses homologues, l'allyle et ses homologues, le glycéryle. Au moment où on les met en liberté ils doublent leur molécule et se combinent, en quelque sorte, avec eux-mêmes.



A l'égard de ces derniers radicaux une remarque bien importante se présente : quelques-uns sont à la fois monoatomiques et triatomiques. Ceci exige quelques développements.

Le propylène C^3H^6 n'est point saturé; mais il peut exister à l'état de liberté. Si donc on lui soustrait 1 atome d'hydrogène, il lui manquera 1 unité de combinaison, pour revenir à l'état où il se trouvait comme propylène. A ce titre, le reste $C^3H^6 - H = C^3H^5$ pourra fonctionner comme radical monoatomique. Mais si, au lieu de le comparer avec le propylène qui se trouve dans un état de saturation incomplet, en quelque sorte d'équilibre instable, nous le comparons avec l'hydrure de propyle C^3H^8 qui est la combinaison saturée du groupe, nous voyons qu'il en diffère par 3 atomes d'hydrogène; il pourra donc aussi jouer le rôle de radical triatomique. Les mêmes remarques s'appliquent aux homologues de l'allyle comme on le voit par les exemples suivants :

CH Formène.	(C^2H^3) Aldehydène.		C^3H^5 Allyle.	
$(CH)'''Cl^3$	$(C^2H^3)'Cl$	$(C^2H^3)'''Cl^3$	$(C^3H^5)'Br$	$(C^3H^5)'''Br^3$
Chloroforme.	Chlorure d'aldéhydène. (Éthylène chloré.)	Trichlorure d'aldehydène. (Chlorure d'éthylène chloré.)	Bromure d'allyle.	Tribromure d'allyle.
$\left.\begin{matrix}(CH)''' \\ (C^2H^5)^3\end{matrix}\right\}O^3$	$\left.\begin{matrix}(C^2H^3)' \\ H\end{matrix}\right\}O$	$\left.\begin{matrix}(C^2H^3)''' \\ H^3\end{matrix}\right\}O^3$	$\left.\begin{matrix}(C^3H^5)' \\ H\end{matrix}\right\}O$	$\left.\begin{matrix}(C^3H^5)''' \\ H^3\end{matrix}\right\}O^3$
Éthylate de formène.	Hydrate d'aldéhydène. (Alcool acétylénique.)	Glycérine éthylique (inconnue).	Alcool allylique.	Glycérine.

D'autres radicaux sont à la fois diatomiques et tétratomiques : ainsi l'acétylène de M. Berthelot et ses homologues paraissent se combiner tantôt avec 2, tantôt avec 4 atomes de brome (Reboul). On conçoit qu'il puisse en être ainsi, car le carbure C^2H^2 est diatomique par rapport à l'éthylène C^2H^4; il est tétratomique par rapport à l'hydrure d'éthyle C^2H^6. Il peut donc, pour arriver à l'état de saturation, parcourir

en quelque sorte deux étapes. La première le conduira dans la tribu de l'éthylène, la seconde dans celle de l'hydrure d'éthyle.

§ 4.

ATOMICITÉ DES ÉLÉMENTS.

La notion de la saturation a donné une base théorique aux considérations relatives à l'atomicité des radicaux. Elle est devenue le point de départ d'une théorie plus importante encore : celle de l'atomicité des éléments.

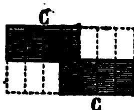
Dans un Mémoire important publié en 1858 (1), M. Kekulé a établi, le premier, que le carbone doit être envisagé comme un élément tétratomique; car, dit-il, lorsqu'on considère les combinaisons saturées les plus simples du carbone, on reconnaît que la plus petite quantité de carbone qui puisse entrer dans un composé, c'est-à-dire 1 atome de carbone, fixe invariablement 4 atomes d'un élément monoatomique, ou 2 atomes d'un élément diatomique; en général, que les éléments combinés avec 1 atome de carbone représentent 4 unités de force chimique. Il en est ainsi pour les combinaisons suivantes :

$\overset{IV}{Ꞓ}H^4$	Gaz des marais.
$ꞒCl^4$	Perchlorure de carbone.
CH^3Cl	Chlorure de méthyle.
$ꞒH^2Cl^2$	Chlorure de méthyle chloré.

(1) *Ueber die Constitution und die Metamorphosen der chemischen Verbindungen und über die chemische Natur des Kohlenstoffs. Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. CVI, p. 136.

$CHCl^3$	Chloroforme.
$\not{C}\overset{''}{\not{O}}{}^2$	Acide carbonique.
$\not{C}\overset{''}{\not{O}}Cl^2$	Chlorure de carbonyle.
$\not{C}\overset{''}{\not{S}}{}^2$	Sulfide carbonique.

Mais, si nous considérons des séries renfermant plusieurs atomes de carbone, nous devons admettre, d'après M. Kekulé, que ces derniers sont rivés ensemble par une portion de l'affinité qui réside en eux. Ainsi, dans toutes les combinaisons saturées qui renferment 2 atomes de carbone, 1 atome de carbone est directement combiné avec un autre atome de carbone et échange avec lui une unité de force chimique; de telle sorte que des 8 unités de force chimique qui résident dans 2 atomes de carbone, 2 unités sont satisfaites par la combinaison du carbone avec le carbone, et qu'il n'en reste plus que 6 qui soient, pour ainsi dire, disponibles. Voilà pourquoi 2 atomes de carbone ne peuvent jamais fixer plus de 6 atomes d'un élément monoatomique; voilà pourquoi le corps $\not{C}^2H^6$ constitue l'hydrocarbure-limite de la série des combinaisons de carbone et d'hydrogène qui renferment 2 atomes de carbone. M. Kekulé représente cette saturation partielle du carbone par du carbone, par une construction graphique analogue à la suivante:

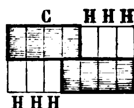


Dans notre figure (1) on voit les 2 atomes de car-

(1) Il est bon de faire observer que cette figure et les suivantes ne représentent, en aucune facon, ni la forme, ni la position des atomes. Elles indiquent simplement leurs rapports mutuels et en quelque sorte

bone se juxtaposer de telle sorte que l'un avance sur l'autre. Là ces 2 atomes se touchent sur le quart de leur longueur : cela veut dire qu'ils échangent le quart de leurs affinités.

Autour de ce squelette de carbone les 6 atomes d'hydrogène viennent se grouper, de manière à occuper les six espaces demeurés libres, et délimités par les lignes ponctuées de la figure précédente :



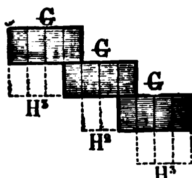
A mesure qu'on s'élève dans la série, chaque atome de carbone s'attache, en quelque sorte, à un autre atome de carbone; et, avec le nombre de ces atomes, s'accroît aussi le nombre des espaces où les atomes d'hydrogène peuvent s'attacher à leur tour, par la raison que les affinités du carbone y sont demeurées libres.

Ainsi tous les atomes de carbone se touchant, et chacun perdant une affinité par son contact (sa combinaison) avec chacun de ses voisins (à l'exception des 2 derniers qui n'en perdent qu'une, parce qu'ils n'ont qu'un seul voisin), il est évident que la somme des atomes d'hydrogène qui pourront se fixer, au maximum, sur cette chaîne d'atomes de carbone, sera le double plus 2 de la somme de ceux-ci. On explique ainsi la formation de la série saturée $C^n H^{2n+2}$. Au besoin, on peut se convaincre qu'il doit en être ainsi, en continuant la construction graphique que nous

les points d'attache de l'affinité. Chaque compartiment représente une unité de force chimique ou d'affinité.

avons adoptée plus haut et qui, bien entendu, ne représente ni la forme des atomes ni celle de la molécule.





L'idée de la combinaison du carbone avec le carbone est aussi naturelle et aussi légitime que celle de la combinaison de l'hydrogène avec l'hydrogène, ou de l'oxygène avec l'oxygène (page 65). Un fait chimique de la plus haute importance témoigne en faveur de cette idée. Pourquoi le gaz des marais n'a-t-il pas un seul polymère? Il ne peut pas en avoir. En effet, comment plusieurs atomes de carbone pourraient-ils tenir ensemble, alors que toutes les affinités de chacun d'eux seraient satisfaites par de l'hydrogène? Ajoutez H^2 à C^2H^6 vous ne ferez point C^2H^8; vous devez faire nécessairement deux molécules de CH^4 qui ne peuvent point se souder parce que dans chacune d'elles, toutes les affinités sont satisfaites. C'est ainsi qu'il se fait que la série, où le carbone tétratomique est entièrement saturé par de l'hydrogène, n'est représentée que par un seul terme, le gaz des marais, et que, dans les carbures d'hydrogène où figurent plusieurs atomes de carbone, le rapport de 1 à 4 entre le nombre de ces atomes et ceux de l'hydrogène n'est jamais atteint. Nous savons, en effet, que les carbures les plus riches en hydrogène sont :


$$nCH^4 - H^{(2n-2)};$$

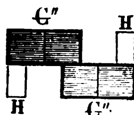
ce qui veut dire que, dans un carbure renfermant

n atomes de carbone, $2n - 2$ affinités ou unités de combinaison, sont employées à river les uns aux autres les atomes de carbone.

Mais les carbures d'hydrogène ne sont pas toujours saturés, et, lorsqu'il en est ainsi, on peut supposer que un ou plusieurs atomes de carbone y manifestent la puissance de combinaison que cet élément exerce dans l'oxyde de carbone (1). Ceci mérite quelques développements.

L'oxyde de carbone renferme un seul atome de carbone et un seul atome d'oxygène : le carbone y joue donc le rôle d'un élément diatomique, car il est combiné avec un seul atome d'un élément diatomique.

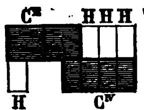
Supposons maintenant que 2 atomes de carbone diatomique échangent 2 affinités, 2 autres resteront libres et pourront fixer 2 atomes d'hydrogène. C'est ainsi qu'on peut représenter la constitution de l'acétylène $Є^2H^2$.



Mais nous savons que l'oxyde de carbone peut se combiner directement avec l'oxygène et avec le chlore : le carbone diatomique passe alors à l'état de carbone tétratomique. Ses affinités sommeillaient en quelque sorte : elles se réveillent, et les voilà entièrement satisfaites dans l'acide carbonique et dans le chlorure de carbonyle (gaz chloroxycarbonique). Cela étant admis, il paraît naturel de supposer que le carbone, qui est

(1) L'idée que le carbone peut fonctionner tantôt comme élément tétratomique, tantôt comme élément diatomique, a été énoncée pour la première fois par M. Couper. (*Annales de chimie et de physique*, 3e série, t. LIII, p. 459.

diatomique dans l'oxyde de carbone et tétratomique dans l'acide carbonique, peut entrer dans les combinaisons organiques, par exemple dans beaucoup de carbures d'hydrogène, tantôt comme élément diatomique, tantôt comme élément tétratomique. Ce dernier cas se présente dans les carbures saturés de la série C^nH^{2n+2}. Mais dans certains hydrogènes carbonés moins riches en hydrogène, un ou plusieurs atomes de carbone existent à l'état d'élément diatomique, tandis que les autres atomes sont tétratomiques. Voilà pourquoi ces carbures non saturés peuvent entrer en combinaison directe avec le chlore, le brome ou même avec l'hydrogène : le carbone diatomique qu'ils renferment tend à devenir carbone tétratomique, comme dans le cas de l'oxyde de carbone, lorsque celui-ci se convertit en oxychlorure. Prenons un seul exemple pour préciser cette pensée. Dans le gaz oléfiant nous devons avoir 1 atome de carbone diatomique et 1 atome de carbone tétratomique. Ces 2 atomes étant soudés, le premier se combine avec 1 atome d'hydrogène et le second avec 3.

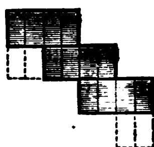


Mais que le chlore intervienne, les affinités du carbone diatomique vont se réveiller, et 2 atomes de chlore se fixeront sur l'élément non saturé.



Un autre cas peut se présenter. Il est des carbures

d'hydrogène, tels que la naphtaline $G^{10}H^{8}$, qui sont très-loin de l'état de saturation et qui, pourtant, ne montrent pas une grande tendance à y arriver. Cela tient sans doute à cette circonstance que plusieurs atomes de carbone tétratomique sont soudés ensemble, de manière à échanger *deux* affinités. Ainsi, dans le système suivant, l'atome de carbone intermédiaire est entièrement saturé par les affinités de deux autres atomes de carbone.



Ces derniers conservent chacun deux affinités libres.

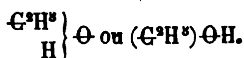
Je ne veux point poursuivre ces développements, et je pense que les indications précédentes suffisent pour faire comprendre l'importance de la théorie que nous exposons, savoir l'atomicité des éléments. Seule, cette théorie permet d'aborder et de résoudre, d'une manière satisfaisante, cette grande question : Comment les molécules organiques tiennent-elles ensemble, et pourquoi l'affinité élective, qu'exercent les uns sur les autres les atomes du carbone, de l'hydrogène, de l'oxygène, ne s'épuise-t-elle pas dans les composés les plus simples? Pourquoi un si grand nombre d'atomes peuvent-ils s'accumuler dans les molécules complexes de nature organique et, en général, dans tous les composés complexes, quels que soient les éléments qui y entrent?

La réponse est celle-ci : Toutes ces molécules sont cimentées, en quelque sorte, par des éléments polyatomiques, qui possèdent la propriété de se souder les uns aux autres, de manière à neutraliser partiellement leur puissance de combinaison, sans l'éteindre complétement, car cette puissance est mul-

tiple. Tel est, dans les composés organiques, le rôle du carbone ; mais ce rôle ne lui est pas exclusivement dévolu : il appartient aussi à l'oxygène et à l'azote, qui sont, comme lui, des éléments polyatomiques. Eux aussi peuvent servir de lien aux diverses parties de la molécule, et il ne faut pas croire que, dans un composé organique, tous les éléments, autres que le carbone, soient toujours unis directement à celui-ci, comme dans le cas des hydrocarbures. Prenons quelques exemples.

L'alcool ou hydrate d'éthyle renferme C^2H^6O. Or, nous savons que le carbure C^2H^6 est déjà saturé : nous en tirons immédiatement cette conséquence, que les 6 atomes d'hydrogène ne sont point tous en rapport direct et en union intime avec les 2 atomes de carbone. L'expérience nous apprend, d'un autre côté, que l'un des 6 atomes d'hydrogène est remplacé très-facilement, soit par un corps simple, tel que le potassium, soit par un groupe d'atomes faisant fonction de corps simple, tandis qu'il n'en est pas ainsi pour les 5 autres atomes d'hydrogène.

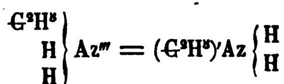
Cela semble indiquer que ceux-ci sont unis directement au carbone et que la sixième unité de combinaison nécessaire pour compléter la saturation de C^2, est fournie par l'oxygène. Mais ce dernier étant diatomique, il lui reste une affinité qui est saturée par le sixième atome d'hydrogène. Ainsi l'atome d'oxygène indivisible sert ici de lien entre le groupe C^2H^5 incomplétement saturé et le sixième atome d'hydrogène. Tel est le vrai sens de la formule typique :



$$\left.\begin{matrix} C^2H^5 \\ H \end{matrix}\right\} O \text{ ou } (C^2H^5)OH.$$

Et l'on voit que cette formule, qui est fondée sur l'interprétation des réactions de l'alcool, indique mieux

que toute autre les rapports réciproques des éléments. Les mêmes remarques s'appliquent à l'éthylamine : le groupe non saturé (Є^2H^5) échange une affinité avec l'azote triatomique, celui-ci en conserve 2 qui sont saturées par 2 atomes d'hydrogène, et sert ainsi de lien entre ces derniers et le groupe éthyle.



Il est bien entendu que dans l'éthyle lui-même les atomes sont rivés ensemble par le carbone tétratomique.

Dans le glycol, avons-nous dit plus haut, ce sont les restes de 2 molécules d'eau qui sont soudées ensemble par le radical diatomique éthylène. Mais d'où lui vient ce pouvoir, à ce radical, si ce n'est du carbone tétratomique qu'il renferme. On y trouve Є^2 unis à H^4 : il y manque donc 2 unités de combinaison. Dans le glycol, l'une est fournie par 1 atome d'oxygène; la seconde par l'autre atome d'oxygène, et les 2 atomes d'hydrogène qui restent sont fixés par chaque atome d'oxygène. Ainsi les 2 atomes de ce dernier élément, qui sont retenus, l'un et l'autre, par le noyau hydrocarboné, servent de lien entre celui-ci et les 2 derniers atomes d'hydrogène. On peut exprimer ces relations en représentant le glycol par la formule suivante :

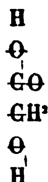


Mais ne voit-on pas que cette formule n'est qu'une formule typique un peu délayée, et que les 2 pôles de

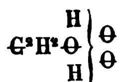
ce groupement d'atomes ne sont autres que les deux restes typiques HƟ, provenant de 2 molécules d'eau, dont 2 atomes d'hydrogène ont été remplacés par le radical diatomique éthylène ?



La même remarque s'applique à la formule de l'acide glycolique $C^2H^4O^3$, un des produits d'oxydation du glycol. Soit que nous cherchions à exprimer les rapports qui existent entre les atomes par la formule (1)

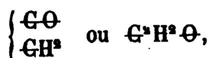


soit que nous adoptions la formule typique



déduite des réactions de l'acide glycolique; nous voyons, dans l'une et dans l'autre, les restes typiques HƟ soudés par un groupe d'atomes que nous considérons comme radical.

Le groupe glycolyle :



qui figure dans la formule de l'acide glycolique et qui résulte de l'oxydation du groupe éthylène

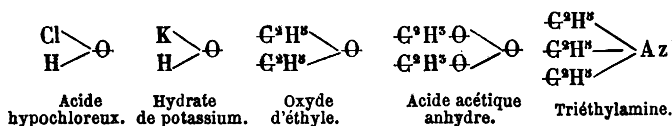
(1) J'ai donné ces formules dans une note insérée aux *Annales de chimie et de physique*. 3e série. T. LXVII, p. 108. (Janvier 1863.)



renferme 1 atome d'oxygène, dont les deux affinités sont saturées par le carbone. À ce point de vue cet atome d'oxygène diffère des deux autres qui sont saturés en partie par l'hydrogène. La formule typique exprime parfaitement cette différence, puisqu'elle place le premier atome d'oxygène dans le radical et les deux autres en dehors. Chose importante, M. Hermann Kopp (1), a constaté qu'à cette différence

(1) *Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. C, p. 19. *Annales de chimie et de physique*, 3e série, t. XLI, p. 468. Le volume spécifique ou volume atomique est le volume qu'occupent des quantités de matière qui correspondent aux poids atomiques. On l'obtient en divisant les poids atomiques par les densités. En comparant les volumes spécifiques des combinaisons homologues, M. H. Kopp a reconnu que pour chaque accroissement de CH^2, le volume spécifique de la molécule s'accroît, en moyenne, de 22. Il a trouvé, en second lieu, que deux combinaisons, dont l'une renferme nC de plus et nH^2 de moins que l'autre, possèdent le même volume spécifique, de telle sorte que C peut remplacer 2H sans donner lieu à un changement dans le volume spécifique. Il en a conclu que le volume spécifique de C était égal à celui de H^2 et a pu déduire ce volume du volume spécifique connu (22) de CH^2. Il a trouvé ainsi pour le volume spécifique de C la valeur $\frac{22}{2} = 11$ et pour celui de H la valeur $\frac{22}{4} = 5,5$. Il a déterminé ensuite le volume spécifique de l'oxygène contenu dans un radical, en comparant le volume spécifique d'une acétone ou d'une aldéhyde, par exemple, à celui de l'hydrocarbure correspondant. Ainsi, en soustrayant du volume spécifique de l'acétone $\left.\begin{matrix}C^2H^3O\\ CH^3\end{matrix}\right\} = C^3H^6O$ (77,3 — 77,6) celui du carbure C^3H^6 (66), il a trouvé pour le volume spécifique de O les nombres 11,3 — 11,6. En soustrayant du volume spécifique de l'aldéhyde $\left.\begin{matrix}C^2H^3O\\ H\end{matrix}\right\} = C^2H^4O$ (56,0 — 56,9) celui de C^2H^4 (44), il a trouvé pour le volume spécifique de O les nombres 12,0 — 12,9. Il a donc adopté en moyenne le nombre 12,2 pour le volume spécifique de l'oxygène contenu dans un radical. Pour trouver le volume spécifique de l'oxygène typique, il a déduit du volume spécifique de l'eau 18,8 (calculé pour la température de l'ébullition) le volume spécifique de $H^2 = 2 \times 5,5$. Il a ainsi trouvé le volume spécifique 7,8 pour l'oxygène O placé en dehors du radical, c'est-à-dire faisant partie d'un résidu typique HO. Ces nombres

dans la position des atomes d'oxygène, correspond une différence dans leur volume spécifique, le volume spécifique de l'oxygène placé dans le radical étant 12, 2 et celui de l'oxygène placé en dehors du radical étant 7, 8. Ainsi les formules typiques ont reçu une double confirmation. D'un côté, elles sont appuyées par les considérations sur les volumes spécifiques des corps liquides; d'un autre côté, par la théorie de l'atomicité. Cette dernière a révélé cette propriété importante des éléments polyatomiques, de servir de lien à diverses parties de la molécule, propriété qui est indiquée dans un grand nombre de formules typiques. Les suivantes sont très-significatives à cet égard :



Acide hypochloreux. Hydrate de potassium. Oxyde d'éthyle. Acide acétique anhydre. Triéthylamine.

Mais il faut ajouter que la théorie de l'atomicité a permis de faire un pas de plus, car elle rend compte de la manière dont les atomes tiennent ensemble dans les radicaux eux-mêmes. Ceux-ci sont représentés, dans la notation typique, comme des groupes com-

étant ainsi déterminés, il a pu calculer le volume spécifique d'une combinaison $C^aH^b(O)^cO^d$ (1), au moyen de la formule

$$a.11 + b.5,5 + c.12,2 + d.7,8$$

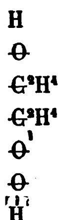
Dans la formule $C^aH^b(O)^cO^d$, (O) désigne l'oxygène contenu dans le radical et O celui qui est contenu en dehors du radical. Les valeurs que l'on peut ainsi calculer *a priori* coïncident d'une manière satisfaisante avec celles que donne l'expérience, circonstance qui vérifie la théorie et, en particulier, la supposition que l'oxygène possède un volume spécifique différent, suivant qu'il fait partie d'un radical, c'est-à-dire qu'il est entièrement uni au carbone, ou qu'il est placé en dehors.

(1) *Comptes rendus*, tome LVII, page 283.

pactes : il est possible aujourd'hui de les résoudre, pour ainsi dire, en leurs éléments. C'est là le but et le sens des formules que nous avons données précédemment (pages 140 et 141), et dans lesquelles les symboles sont pour ainsi dire disséminés.

Est-ce à dire que les formules ainsi délayées doivent être employées de préférence aux formules typiques, si simples et si claires? Je suis loin de le penser; car, sous le prétexte de vouloir tout représenter par une telle formule, on s'expose à tomber ou dans l'embarras d'une exposition obscure ou dans l'arbitraire. Je veux montrer ceci par un seul exemple.

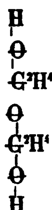
Nous avons cherché plus haut à nous rendre compte des rapports respectifs des atomes dans le glycol. Cela va bien, parce qu'il s'agit ici d'un composé simple. Mais prenons un composé un peu plus compliqué, l'alcool diéthylénique $C^4H^{10}O^3$. Nous savons par son mode de formation et par ses réactions que ce corps renferme 2 radicaux éthylène. Ils sont unis à 2 atomes d'hydrogène et à 3 atomes d'oxygène. Les considérations relatives à l'atomicité, permettent de concevoir de la manière suivante les rapports de ces divers éléments entre eux :



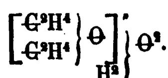
Les deux groupes éthylène que, pour plus de simplicité, nous n'avons pas cru devoir décomposer, échangent une affinité. Il en reste donc une autre disponible dans chaque groupe : elle est satisfaite de

chaque côté par une affinité de chacun des atomes d'oxygène qui sont en rapport avec l'éthylène. L'autre affinité de ces derniers sert à fixer, d'un côté, de l'hydrogène, de l'autre, un autre atome d'oxygène qui fixe à son tour de l'hydrogène.

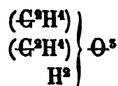
Mais on peut supposer aussi que les deux groupes éthylène sont liés entre eux par 1 atome d'oxygène. S'il en était ainsi, l'arrangement moléculaire de l'alcool diéthylénique serait exprimé par la formule suivante :



Celle-ci répond à la formule typique :



La formule plus simple



que j'ai employée jusqu'ici se borne à indiquer d'une manière générale que les trois atomes d'oxygène servent de lien à 2 radicaux éthylène et à 2 atomes d'hydrogène. Mais quels sont les rapports précis de ces trois atomes d'oxygène avec les autres éléments constitutifs? Les atomes d'éthylène sont-ils liés l'un à l'autre directement ou par l'intermédiaire d'un atome d'oxy-

gène? Il est impossible de résoudre ces questions *a priori*.

La seconde des formules de constitution que nous avons données plus haut (page 145), rend mieux compte, peut-être, de ce fait, que les deux radicaux éthylène ne sont point confondus, dans l'alcool diéthylénique, en un seul radical (G^4H^8) (1). Mais d'un autre côté, on conçoit qu'il puisse en être ainsi, même en supposant que les deux radicaux éthylène soient directement juxtaposés, comme nous l'avons admis plus haut. En effet, s'il est vrai que le pouvoir de combinaison d'un groupe ou d'un radical dépend de l'atomicité de ses éléments; s'il est vrai qu'un tel groupe ne possède la propriété de fixer d'autres éléments que parce qu'il renferme un ou plusieurs atomes incomplétement saturés, l'expérience nous apprend, d'un autre côté, que les éléments ainsi fixés sont souvent retenus par une affinité moins forte que celle qui rive les uns aux autres les éléments du groupe lui-même. Les choses se passent alors comme si le groupe tout entier avait agi par la résultante de toutes les affinités qui résident en lui. Sans doute le radical éthylène ne peut fixer du chlore ou du brome que parce qu'il renferme un atome de carbone incomplétement saturé. Mais je regarde comme probable qu'il agit, dans ces circonstances, moins par cet atome de carbone que comme un groupe tout entier; car nous savons que le carbone ne possède qu'une affinité médiocre pour le brome ou pour le chlore. Certainement il possède pour l'hydrogène une affinité plus grande que pour ces deux éléments; et si l'éthylène ne se combine pas directement avec l'hydrogène comme il se

(1) Lorsqu'on fait agir l'acide iodhydrique sur l'alcool diéthylénique, les radicaux éthylène se séparent de nouveau, et il renferme de l'iodure d'éthylène.

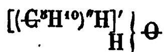
combine directement avec le chlore, cela tient sans doute à cette circonstance que l'hydrogène du groupe éthylène contribue pour sa part à attirer le chlore. C'est donc le groupe tout entier qui entre en activité et qui agit par la résultante de toutes les affinités de ses atomes élémentaires (1). Ainsi, on conçoit qu'un groupe puisse se souder à un autre groupe, sans se confondre avec lui.

Il résulte de cette discussion que, lorsqu'il s'agit de représenter la constitution moléculaire de certaines combinaisons compliquées, en se fondant sur les données relatives à l'atomicité des éléments, on peut construire souvent diverses formules également satisfaisantes, et qu'on tombe dans l'arbitraire en s'arrêtant exclusivement à l'une d'elles, sans s'appuyer, pour un tel choix, sur des raisons tirées de l'expérience. Ainsi donc tout en reconnaissant qu'il y a là une voie nouvelle, je crois qu'il ne faut s'y engager qu'avec prudence. Ici, comme en toutes choses, l'abus n'exclut pas l'usage, et ces formules de constitution ou de structure, comme M. Boutlerow les a nommées, par

(1) Cette idée me paraît importante, car elle peut donner la clef d'un certain nombre d'isoméries. Elle permet, en particulier, de rendre compte de l'isomérie que j'ai découverte entre les alcools proprement dits et les hydrates des hydrogènes carbonés. Dans l'alcool amylique



les onze atomes d'hydrogène sont en rapport direct avec le carbone. On peut supposer que dans l'hydrate d'amylène



le onzième atome d'hydrogène du radical est moins fortement retenu que l'atome correspondant du groupe amyle C^5H^{11}, et les choses se passent alors comme si ce 11e d'atome d'hydrogène était en rapport avec le groupe amylène tout entier, dont l'atomicité se réduit ainsi d'une unité.

lesquelles on cherche à exprimer les rapports qui existent entre les atomes et les groupes, dans les combinaisons chimiques, sont appelées à rendre de grands services dans l'explication des faits d'isomérie (1).

Mais voici une autre conséquence de la théorie de l'atomicité des éléments et en particulier de l'atomicité du carbone. On a reconnu depuis longtemps, et Laurent et Gerhardt ont beaucoup insisté sur ces faits, que dans les combinaisons organiques, le nombre des atomes d'hydrogène est toujours pair, et que de plus, la somme des atomes d'azote, d'hydrogène, de chlore, etc., est toujours un nombre pair.

Comment pourrait-il en être autrement puisque les autres éléments des combinaisons organiques, le carbone et l'oxygène, sont d'atomicité paire; l'un et l'autre ne peuvent se combiner qu'avec un nombre pair d'atomes d'hydrogène, et si de l'azote vient s'ajouter, comme il est d'atomicité impaire, il faut évidemment qu'un nombre impair d'atomes d'hydrogène, de chlore, en un mot, d'éléments monoatomiques viennent se joindre à l'azote ou aux autres éléments triatomiques pour saturer les éléments d'atomicité paire.

Dans ce qui précède, nous avons considéré l'atomicité des principaux éléments des combinaisons organiques, spécialement celle du carbone. Mais il est évident que les considérations que nous avons

(1) Le développement de ce point nous ferait sortir du cadre que nous nous sommes tracé dans cet opuscule. On pourra consulter à cet égard un Mémoire important, publié par M. Kekulé sous le titre : *Considérations sur quelques cas d'isomérie* (*Annales de chimie et de physique*, 3e série, t. LXVI, p. 482); les remarques que j'ai publiées sur l'isomérie des hydrocarbures (*Comptes rendus*, t. LVI, p. 354); un Mémoire de M. Boutlerow, intitulé : *Sur l'explication de divers cas d'isomérie* (*Bulletin de la Société chimique*, t. VI, p. 100; et un Mémoire de M. Erlenmeyer intitulé : *Hypothèses sur l'isomérie chimique et sur la constitution chimique* (*Zeitschrift für Chemie und Pharmacie*, t. VII, p. 1).

développées s'appliquent aux autres éléments de la chimie, métalloïdes et métaux. Parmi les travaux qui ont contribué à généraliser ces notions sur l'atomicité des éléments, nous citerons ceux de M. Frankland, sur les radicaux organo-métalliques, et les recherches de MM. Baeyer et Cahours sur le même sujet.

Dans son quatrième mémoire sur les combinaisons organo-métalliques, dont on lui doit l'importante découverte, M. Frankland (1) a comparé le premier l'iodure de stannéthyle $(Sn C^4H^5) I$ (2) et le stannodiéthyle au diiodure d'étain.



$$Sn\begin{cases}I\\I\end{cases} \qquad Sn\begin{cases}C^4H^5\\I\end{cases} \qquad Sn\begin{cases}C^4H^5\\C^4H^5\end{cases}$$

Diiodure d'étain. Iodure de stannéthyle. Stannodiéthyle.

Il a fait remarquer que le stannéthyle $Sn(C^4H^5)$, comparable à l'iodure stanneux SnI, se combine avec l'iode au même titre que celui-ci, pour passer au type de l'iodure stannique (combinaison saturée). A ce type appartient aussi le stannodiéthyle, incapable de se combiner avec un élément électronégatif, sans perdre préalablement au moins 1 équivalent d'éthyle.

M. Cahours a généralisé ces considérations et leur a donné une forme plus claire, en insistant sur ce fait que toutes les combinaisons renfermant de l'étain et des radicaux alcooliques n'arrivent à un état d'équilibre moléculaire stable, à l'état de saturation, en un mot, que lorsque 2 équivalents d'étain (Sn = 59) y sont combinés avec 4 équivalents d'un radical ou d'un élément monoatomique, de telle sorte que la formule générale de toutes ces combinaisons soit :



$$Sn^2X^4$$

(1) Proceedings of the Royal Society, t. IX, page 672, mars 1859, *Répertoire de chimie pure*, tome I, page 416.
(2) C = 6. Sn = 59.

Voici quelques exemples (1) :

Sn^2Cl^4	= 4 vol. (2)	Chlorure d'étain.
Sn^2Et^4	= 4 vol.	Peréthylure d'étain.
Sn^2Me^4	= 4 vol.	Perméthylure d'étain.
$Sn^2Et^2Me^2$	= 4 vol.	Diéthyl-diméthylure d'étain.
Sn^2Me^3Et	= 4 vol.	Triméthyléthylure d'étain.
Sn^2MeEt^3	= 4 vol.	Méthyltriéthylure d'étain.
Sn^2Et^3Cl	= 4 vol.	Chlorure de triéthylure d'étain (chlorure de sesquistannéthyle).
Sn^2Et^3I	= 4 vol.	Iodure de triéthylure d'étain.
$Sn^2Me^2I^2$	= 4 vol.	Diodure de diméthylure d'étain.

La plus petite quantité d'étain qui existe dans ces combinaisons volatiles de l'étain, étant représentée par Sn^2=118, il convient d'envisager cette quantité comme représentant le poids d'un atome d'étain. Dès lors la formule générale de tous ces composés saturés de l'étain devient :



$$SnX^4.$$

L'étain lui-même remplit, *dans ses combinaisons saturées*, le rôle d'un élément tétratomique.

Je dis « dans ses combinaisons saturées, » car dans celles qui ne le sont pas, dans le chlorure $SnCl^2$, par exemple, il remplit un rôle différent. Ce point est très-important et je veux l'éclaircir par un autre exemple tiré du même genre de composés. Il résulte des travaux de M. Baeyer (3), que les combinaisons méthylées de l'arsenic appartiennent, lorsqu'elles sont saturées, au type



$$AsX^5$$

(1) *Annales de chimie et de physique*, 3e série, t. LXII, p. 257. 1861.
(2) HO = 2 vol.
(3) *Annalen der Chemie und Pharmacie*, tome CVII, page 257. 1858.

Les suivantes sont connues :

$As Me^4 Cl$	Chlorure de tétraméthylarsonium.
$As Me^3 Cl^2$	Dichlorure de triméthylarsonium.
$As Me^2 Cl^3$	Trichlorure de diméthylarsonium.
$As Me Cl^4$	Tétrachlorure de monométhylarsonium.

On n'a pas encore obtenu le composé $AsCl^5$, qui serait le correspondant du perchlorure de phosphore $PhCl^5$. Dans les autres composés qui font partie de cette série saturée, l'arsenic fonctionne comme un élément pentatomique. Mais, indépendamment de cette série, il en existe une autre où il joue le rôle d'un élément triatomique.

$As Me^3$	Arsentriméthyle.
$As Me^2 Cl$	Monochlorure d'arsendiméthyle.
$As Me Cl^2$	Dichlorure d'arsenmonométhyle.
$As Cl^3$	Trichlorure d'arsenic.

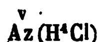
Les composés appartenant à cette seconde série ne sont point saturés. Mis en contact avec du chlore, les 3 premiers en absorbent 2 atomes et se convertissent dans les composés de la série saturée AsX^5. Mais il n'en est pas moins vrai que dans l'arsentriméthyle ou dans le trichlorure d'arsenic, l'arsenic ne montre qu'une puissance de combinaison représentée par 3 unités, de même que l'azote dans l'ammoniaque ne manifeste qu'une puissance de combinaison représentée par 3. Et même il est à remarquer que vis-à-vis du chlore la capacité de combinaison de l'arsenic s'épuise dans le trichlorure, de même que, vis-à-vis de l'hydrogène, elle s'épuise dans l'hydrogène arsenié. Nous conclurons de ces faits que l'atomicité d'un élément peut changer suivant les combinaisons où il est engagé. Et

cette proposition est trop importante pour que nous ne cherchions pas à l'établir par d'autres exemples. Déjà nous avons considéré le carbone comme diatomique dans l'oxyde de carbone, comme tétratomique dans l'acide carbonique, par la raison qu'il manifeste (1) une puissance de combinaison égale à deux unités, dans le premier, à quatre unités, dans le second.

L'azote nous apparaît comme diatomique dans le bioxyde d'azote, triatomique dans l'ammoniaque, pentatomique dans le sel ammoniac.







Le phosphore est triatomique dans l'hydrogène phosphoré et le protochlorure de phosphore, pentatomique dans le perchlorure





L'iode est monoatomique dans le monochlorure d'iode, triatomique dans le perchlorure.





Le plomb est diatomique dans le dichlorure, tétratomique dans le tetréthylure ou dans le tétraméthylure.







(1) Je dis « manifeste » et non pas possède.

Au reste, nous savons par la loi des proportions multiples que la capacité de combinaison des éléments s'épuise par degrés, jusqu'à ce qu'elle arrive à un maximum qu'elle ne franchira pas. Cette capacité de combinaison maximum représente, pour quelques auteurs, l'atomicité : elle est invariable pour chaque élément, car elle est marquée par la limite de saturation. Mais pour moi le mot atomicité a un sens plus large que je vais préciser. Je cherche à définir le rôle que joue chaque élément dans une combinaison donnée, à lui attribuer la puissance de combinaison, dont il fait preuve actuellement et non pas celle qu'il pourrait affecter dans un autre composé. Dirons-nous, d'une manière absolue, que l'azote est un élément triatomique? Alors nous méconnaissons son rôle dans le sel ammoniac où la somme des éléments combinés avec lui représente 5 unités de force chimique. Dirons-nous que l'étain est tétratomique, parce qu'il peut se combiner avec 4 atomes de chlore? Alors nous méconnaissons sa valeur de combinaison ou de substitution dans les composés stanneux, où il ne représente que 2 unités de combinaison ($SnCl^2$ = chlorure stanneux). Dirons-nous, pour prendre un dernier exemple que le fer est hexatomique ou tétratomique ou triatomique (1)? Nous méconnaîtrions son rôle dans les composés ferreux où il équivaut à 2 atomes d'hydrogène ou de chlore

($FeCl^2$ = chlorure ferreux).

Le vrai sens que nous attribuons au mot atomicité va se dégager maintenant. Ce mot exprime moins la capacité de combinaison *virtuelle* et *absolue* d'un élément ou d'un groupe, que la capacité de combinaison *actuelle*, qu'il affecte dans un composé donné, et qui

(1) $FeCl^3$, chlorure ferrique.

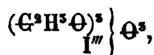
peut varier dans d'autres composés (1). Et à cet égard je ferai remarquer que le mot *capacité* de combinaison ne me paraît pas le vrai terme; car il implique l'idée d'un pouvoir latent. Je définirai donc l'atomicité, considérée dans les éléments, *l'équivalence des atomes*, c'est-à-dire *leur valeur de combinaison ou de substitution*. Cette valeur peut changer, pour un seul et même élément, suivant les combinaisons où il est engagé. L'azote peut se combiner avec 3 atomes d'hydrogène; il peut se substituer à 3 atomes d'hydrogène dans un grand nombre de composés organiques; mais il peut aussi se combiner avec 4 atomes d'hydrogène plus 1 atome de chlore. Il est donc à la fois triatomique et pentatomique, suivant les combinaisons où il est engagé. De même l'iode peut se combiner avec

(1) Il est évident qu'il y a ici deux idées qui ont chacune son importance et qu'il importe de ne pas confondre. La puissance de combinaison maximum d'un élément, celle qu'il possède en réalité, et qu'il exerce dans ses composés saturés, doit être distinguée de la valeur de combinaison ou de substitution qu'il manifeste dans un composé donné. La première est mesurée par la somme des unités de la force chimique, qui résident dans cet élément, la seconde par la somme des unités de force chimique qu'il manifeste dans un composé saturé ou non. La puissance de combinaison maximum est invariable; la valeur de substitution peut changer. Si nous appelons la première *puissance atomique* ou *atomicité*, il faudrait trouver pour désigner la seconde un terme correspondant, comme le mot allemand *Æquivalentigkeit* correspond à *Atomigkeit*. Je ne me charge pas de trouver un mot qui exprime cette idée de « puissance équivalente des atomes, » et qui soit français, et je ne me soucie pas d'en faire un qui ne le soit pas. En présence de cette difficulté j'ai cru convenable d'appliquer le mot atomicité à l'idée la plus large, idée aussi ancienne que la théorie atomique, savoir cette capacité de combinaison variable d'un corps pour un autre, qui va s'épuisant par degrés, comme nous le montre la loi de Dalton. L'atomicité absolue ou maximum, que quelques personnes nomment atomicité, apparaît alors comme un cas particulier de la puissance de combinaison que les corps exercent; elle en est la manifestation complète. Au reste, on voit qu'il s'agit ici d'une question de mots : les idées sont nettement séparées l'une de l'autre.

1 atome d'hydrogène, ou se substituer à 1 atome d'hydrogène (C^2H^6 et C^2H^5I), mais il peut aussi se combiner avec 3 atomes de chlore et se substituer à 3 atomes d'hydrogène (1). Il me paraît inutile d'insister sur ce point. Je veux seulement faire remarquer en terminant que les éléments se comportent, à cet égard, comme les groupes ou les radicaux composés eux-mêmes. Nous savons, en effet, que le groupe C^3H^5 est tantôt monoatomique tantôt triatomique. Tout le monde admet qu'il en est ainsi. Si donc l'atomicité des groupes, qui dépend de celle des éléments, peut varier, il faut bien admettre que cette dernière peut varier de même.

Mesure de l'atomicité. — Rien n'est plus simple que d'apprécier l'atomicité d'un élément, lorsqu'il est engagé dans une combinaison avec un autre élément reconnu monoatomique, tel que l'hydrogène ou le chlore. L'atomicité de cet élément, dans un composé donné, est exprimée par la somme des éléments monoatomiques qui sont combinés avec lui. Il est évident d'ailleurs que les groupes composés, qui équivalent à 1 élément monoatomique, peuvent donner de même la mesure de l'atomicité. Il en est ainsi des radicaux alcooliques, éthyle (Et), méthyle (Me), qui

(1) M. Schützenberger a décrit (*Comptes rendus*, t. LIV, page 1026) une combinaison renfermant



$$\left.\begin{matrix}(C^2H^3O)^3 \\ I'''\end{matrix}\right\}O^3,$$

dans laquelle l'iode triatomique du chlorure Cl^3I, en se substituant à 3 atomes d'hydrogène de 3 molécules d'acide acétique



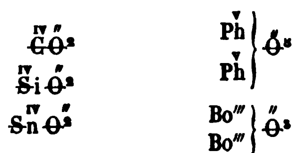
$$3\left[\left.\begin{matrix}C^2H^3O \\ H\end{matrix}\right\}O\right]$$

rive ensemble les restes de ces 3 molécules.

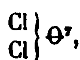
nous ont servi précédemment à fixer l'atomicité de l'étain et de l'arsenic.

Il suffit d'ailleurs de jeter les yeux sur le tableau de la page 59 pour comprendre que l'atomicité d'un élément est déterminée par le nombre des éléments monoatomiques avec lesquels il peut se combiner.

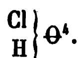
De même, la mesure de l'atomicité est exempte de difficultés lorsqu'il s'agit de la combinaison d'un corps simple avec un *seul* élément polyatomique. Dans l'oxyde de carbone, le carbone ne manifeste que 2 affinités, puisqu'il est uni à un *seul* atome d'oxygène diatomique. Nous exprimons cela en disant qu'il est diatomique dans l'oxyde de carbone. Mais lorsque plusieurs atomes d'oxygène Θ ou d'un autre élément polyatomique entrent en combinaison avec un autre corps simple, l'atomicité de ce dernier pourrait ne pas être exprimée par la somme des affinités qui résident dans les atomes d'oxygène. En effet, deux cas peuvent se présenter ici : Ou bien toutes les affinités de l'oxygène sont saturées par celles de l'autre élément; et il en est ainsi pour les acides carbonique, silicique, phosphorique, borique, stannique, etc.



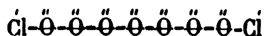
Ou bien les atomes d'oxygène se saturent partiellement entre eux, formant pour ainsi dire une chaîne aux extrémités de laquelle d'autres éléments viennent se souder. Dirons-nous que le chlore est heptatomique dans l'acide perchlorique anhydre,



qu'il est tétratomique dans l'acide perchlorique hydraté?



Nullement. Dans ces composés les atomes d'oxygène se soudent les uns aux autres, chacun d'eux perdant une affinité par son union avec chacun de ses voisins, de telle sorte que les derniers seuls conservent une affinité libre, qui est satisfaite soit par de l'hydrogène soit par du chlore.



Acide perchloriqueanhydre.

Ces remarques s'appliquent aussi aux métaux : l'atomicité de ceux-ci n'est pas toujours mesurée par la somme des affinités qui résident dans les éléments polyatomiques combinés avec ces métaux. Ainsi, dans les peroxydes qui renferment deux atomes d'oxygène, les métaux ne doivent pas être considérés nécessairement comme tétratomiques : ils peuvent être diatomiques, car les deux atomes d'oxygène soudés ensemble ne laissent libres que deux affinités qui sont satisfaites par le métal diatomique. On peut supposer que dans ces composés les atomes sont disposés symétriquement autour d'un centre.

L'instabilité même de ces peroxydes, la facilité avec laquelle ils perdent un atome d'oxygène, la manière dont ils se comportent avec l'acide chlorhydrique sont autant de traits caractéristiques qui les distinguent d'autres oxydes renfermant, comme eux, deux atomes d'oxygène, mais dans lesquels toutes les affinités de l'oxygène sont saturées par un métal tétratomique. A cet égard l'acide stannique appartient évidemment à un

autre type que le peroxyde de manganèse, et ces différences sont parfaitement exprimées par les formules



$$(\mathrm{Mn}\Theta)''\Theta \quad \text{et} \quad \mathrm{Sn}\Theta^2$$

De même, nous ne dirons point que le manganèse est nécessairement hexatomique dans l'acide manganique



$$\mathrm{Mn}\Theta^3,$$

que le fer est nécessairement tétratomique dans la pyrite



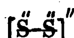
$$\mathrm{FeS}^2.$$

Le fer *peut* être tétratomique dans la pyrite, mais cela n'est point certain; car le tétrachlorure



$$\mathrm{FeCl}^4$$

correspondant à la pyrite n'est pas encore découvert, et la faculté que possède le fer de se combiner avec deux atomes de soufre ne donne pas la mesure certaine de la puissance de combinaison qu'il exerce dans la pyrite, puisque les deux atomes de soufre peuvent être soudés ensemble. Chacun d'eux perdant ainsi une unité de force chimique, on conçoit que le groupe



$$[\mathrm{S}''-\mathrm{S}'']''$$

puisse saturer



$$\mathrm{Fe}'',$$

dans la pyrite, ou encore que le groupe



$$[\mathrm{Fe}''-\mathrm{S}'']''$$

puisse se combiner avec S''.

Ces exemples, qu'il serait facile de multiplier, sont

de nature à montrer que l'atomicité qu'un corps simple possède dans certains composés, n'est mesurée avec certitude que par le nombre des éléments ou groupes monoatomiques qui sont combinés avec un seul atome de ce corps simple.

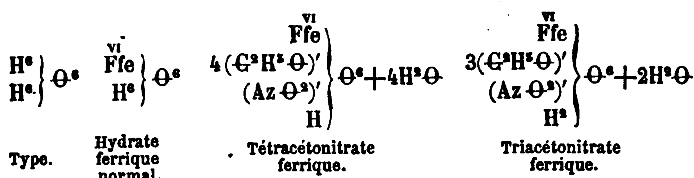
A cet égard il ne saurait y avoir de doute sur l'atomicité du fer, dans les composés ferriques, puisque nous savons, par les expériences classiques de MM. Deville et Troost, que deux volumes de ce chlorure renferment six volumes de chlore. Une molécule de chlorure ferrique renferme donc six atomes de chlore, et la plus petite quantité de fer qui existe dans le chlorure ferrique et dans un composé ferrique, en général, est représentée par 112. Le fer semble donc être hexatomique dans les composés ferriques, ou plutôt le ferricum semble être hexatomique. Cette conclusion, qui découle de la densité de vapeur du chlorure ferrique, est fortifiée par des considérations tirées de la constitution chimique de certains composés ferriques, et les belles recherches de M. Scheurer-Kestner, ont conduit à cet égard à des résultats très-significatifs (1). Entre autres composés, ce chimiste a décrit des acétonitrates de fer appartenant au type



$$\left.\begin{matrix} H^6 \\ H^6 \end{matrix}\right\} \Theta^6$$

et dans lesquels, H^6 étant remplacé par le ferricum, un seul atome d'hydrogène est remplacé par de la vapeur nitreuse, preuve évidente que les molécules de ces composés ne peuvent présenter une complication moindre que celle qui est exprimée par les formules suivantes :

(1) *Comptes rendus*, t. LIII, p. 653.



Le signe Ffe représente dans ces formules 112 de fer, ou, si l'on veut, un atome de ferricum, un atome de ferrosum (= 56) étant représenté par le symbole



Le ferricum est donc formé par l'union de deux atomes de ferrosum, et, dans les formules précédentes on peut remplacer le signe



Mais il y a ici une difficulté. Comment deux atomes de ferrosum diatomique peuvent-ils, en se soudant, former un couple



hexatomique. M. Friedel a levé cette difficulté, d'une manière très-ingénieuse, en considérant chacun de ces atomes, non pas comme diatomique, mais comme tétratomique (1). On peut admettre que le fer est tétratomique (2) dans la pyrite (3)



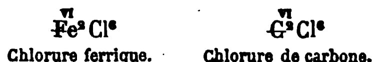
Si donc on suppose que deux atomes de fer tétratomique se soudent en échangeant une affinité, ce couple

(1) *Bulletin de la Société chimique*, t. V, p. 202.

(2) Sous les réserves exprimées, p. 751, puisqu'on ne connaît pas de tétrachlorure $FeCl^4$.

(3) Voir aussi un article de M. Erlenmeyer, *Zeitschrift fur Chemie und Pharmacie*, t. V, p. 87 et 129.

Fe^2 qui a perdu ainsi deux affinités devra être hexatomique. Il en est, dans ce cas, du fer comme du carbone dans les composés renfermant C^2, et ce chlorure ferrique est comparable au perchloruré de carbone



Tant que ces deux atomes de fer restent soudés, ils conservent leur puissance de combinaison qui est égale à six unités. Ils la conservent dans tous les composés ferriques, et, lorsqu'ils se séparent de nouveau, la combinaison ferrique est détruite par cela même, comme une combinaison organique renfermant 2 atomes de carbone est détruite, lorsque ces deux atomes se séparent l'un de l'autre. Le couple



est le ferricum. C'est un véritable atome double qui fonctionne comme un radical dans les composés ferriques. On voit que cette idée est la même au fond, que celle que nous avons énoncée plus haut et exprimée par le symbole Ffe. Il n'y a qu'une différence dans la forme, dans la notation, mais qui n'est pas sans importance, parce que, s'appuyant sur les analogies tirées de la chimie organique (1), elle rend compte de l'hexatomicité du ferricum (2).

(1) Voici une de ces analogies : le groupe allyle C^3H^5 est monoatomique et triatomique. Lorsque deux groupes allyle triatomique se soudent, on obtient un groupe tétratomique. L'allyle libre se combine avec 4 atomes de brome,



(2) Il y a plusieurs manières de concevoir le radical des combinaisons ferriques.

Gerhardt admettait pour le fer 2 équivalents représentés par 28 et

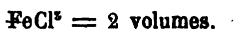
Il faut avouer cependant qu'en appliquant cette idée à l'aluminium on tombe un peu dans l'arbitraire, puisqu'on est obligé d'admettre, dans les composés aluminiques, isomorphes avec les composés ferriques, le couple $\overset{vi}{Al^2} = 54$ qui serait formé de deux atomes d'aluminium tétratomique. Or on ne connaît aucun composé d'aluminium correspondant soit à la pyrite soit aux composés ferreux; mais, comme il s'agit ici d'une simple question de notation, on peut passer outre. Le fond des choses est jugé. La quantité de fer qui existe dans une molécule d'un composés ferrique quelconque n'est jamais moindre que 112; la quantité d'aluminium qui existe dans une molécule d'un composé aluminique n'est jamais moindre que 54.

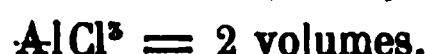
$\frac{2 \times 28}{3}$. Il représentait ces deux équivalents par les signes Fe et fe, et les oxydes correspondants par les formules Fe^2O et fe^2O. Cette conception est parfaitement juste et appliquable à la construction de formules équivalentes.

Mais, si nous recherchons la quantité de fer qui existe dans une molécule d'un composé ferrique, nous trouvons que cette quantité est égale à 112, et nous pouvons maintenant admettre de deux choses l'une : ou bien cette matière représente une agrégation particulière de la matière du fer, *un* atome hexatomique; ou bien elle représente *deux* atomes de fer tétratomique. Dans cette seconde hypothèse le fer ne possède dans toutes ses combinaisons qu'un seul poids atomique = 56, qui coïncide avec celui qu'on déduit de la chaleur spécifique. Mais la valeur de substitution de l'atome du fer peut changer : il est tantôt diatomique et tantôt tétratomique, et l'on peut nommer ferricum un couple de deux atomes de fer tétratomique. Un tel couple fonctionne comme radical hexatomique. J'ai adopté cette hypothèse qui paraît la plus simple. Je veux pourtant rappeler un fait très-remarquable, et qui semble indiquer que de tels couples fonctionnent quelquefois comme de vrais atomes. H. Rose a prouvé que les combinaisons de l'hyponiobium, qui renferment deux atomes de niobium $\overset{vi}{Nb^2}$, ne peuvent être transformées directement en combinaisons du niobium, circonstance qui l'a conduit à admettre que ces deux sortes de composés renferment deux radicaux qui différeraient l'un de l'autre par un état d'allotropie.

Ces quantités équivalent à 6 atomes d'hydrogène. Les densités de vapeur des chlorures de fer et d'aluminium font loi à cet égard, et, dans aucun cas, on n'est autorisé à envisager le fer et l'aluminium comme triatomiques.

S'il en était ainsi les chlorures de ces métaux devraient renfermer trois atomes de chlore, et l'on devrait avoir :


$FeCl^3$ = 2 volumes.


$AlCl^3$ = 2 volumes.

Or on sait que ces formules doivent être doublées.

Ces considérations peuvent être appliquées au *cuprosum* et au *mercurosum*. Dans les sels cuivreux ou mercureux deux atomes de cuivre ou de mercure diatomique sont soudés. Comme chacun d'eux perd une affinité en se rivant à son voisin, il en résulte que les couples


Cu^2 Hg^2

sont diatomiques. Les chlorures cuivreux et mercureux sont donc représentés par les formules :


Cu^2Cl^2 et Hg^2Cl^2.

A la vérité, cette dernière paraît être infirmée par la densité de vapeur du calomel (1), qui n'est que la moitié de la densité théorique déduite de la formule Hg^2Cl^2. Mais on peut supposer à bon droit qu'il y a ici un cas de dissociation ; car on sait avec quelle facilité les composés mercureux se dédoublent en mercure et en composés mercuriques.

(1) Densité de vapeur du calomel = 8,35. Elle conduit à la formule HgCl (page 61).

Densité de vapeur calculée d'après la formule Hg^2Cl^2 = 16.308.

Ajoutons que la formule Cu^2S du sulfure cuivreux est en harmonie avec le fait bien connu de l'isomorphisme de ce sulfure avec le sulfure d'argent Ag^2S.

Telles sont les considérations que nous voulions présenter sur l'atomicité des éléments. C'est une théorie née d'hier, et dont les conséquences vont se développant chaque jour. Et pourtant l'idée mère, qui est à la base de cette théorie, est aussi ancienne que la théorie atomique elle-même : c'est la loi des proportions multiples. Elle repose sur ce fait que la puissance de combinaison d'un élément pour un autre s'épuise par degrés, jusqu'à ce qu'elle arrive à un maximum qu'elle ne dépasse point.

Mais il y a loin de cette idée, à peine ébauchée, à la théorie générale de la saturation, si importante au point de vue des conséquences qui en découlent concernant la constitution moléculaire des corps. Il est à remarquer, d'ailleurs, que l'ancien énoncé de la loi des proportions multiples ne donnait pas toujours les vraies formules moléculaires. Je veux montrer ce point en terminant.

Prenons l'exemple le plus connu, et représentons d'après Berzelius la composition des composés d'oxygène et d'azote. Nous avons la série suivante :

Az^2O	=	2 vol. protoxyde d'azote.
Az^2O^2	=	4 vol. bioxyde d'azote.
Az^2O^3		» » Acide azoteux.
Az^2O^4	=	4 vol. acide hypoazotique.
Az^2O^5		» » Acide azotique.

Ces formules nous montrent bien que la puissance de combinaison, ou l'affinité de l'azote pour l'oxygène va s'épuisant par degrés. Mais elles ne représentent pas des quantités qui soient comparables; elles donnent des idées inexactes sur les grandeurs relatives des mo-

lécules. Les vraies formules moléculaires des composés d'oxygène et d'azote sont les suivantes, qui sont rapportées au même volume :

$Az^2\Theta$	=	2 vol. protoxyde d'azote.
$Az\Theta$	=	2 vol. bioxyde d'azote.
$Az^2\Theta^3$		» » Acide azoteux.
$Az\Theta^2$	=	2 vol. acide hypoazotique.
$Az^2\Theta^5$		» » Acide azotique anhydre.

Dans cette série, la complication moléculaire de divers composés est en rapport avec leur densité. Le protoxyde, plus dense que le bioxyde, offre une complication moléculaire plus grande. Et ce fait est en harmonie avec d'autres propriétés physiques des deux gaz : le premier est coercible, le second est permanent : circonstance qui serait difficilement expliquable, si le bioxyde était un gaz plus compliqué moléculairement que le protoxyde.

III

ALLIANCE DE LA CHIMIE ORGANIQUE ET DE LA CHIMIE MINÉRALE.

§ I.

L'ATOMICITÉ COMME MOYEN DE CLASSIFICATION.

Les considérations que nous avons développées sur l'atomicité établissent un lien solide entre la chimie organique et la chimie minérale. Frappés de ce fait que les atomes de carbone, d'hydrogène, d'oxygène, peuvent s'accumuler dans les composés organiques de manière à former des molécules très-complexes, les chimistes étaient d'avis que cette particularité imprimait un cachet spécial aux combinaisons du carbone. Il n'en est pas ainsi, et il est facile de montrer que la propriété dont il s'agit se révèle dans d'autres éléments polyatomiques. Elle rend compte de la complication des combinaisons du silicium, comparables, à cet égard, aux combinaisons du carbone. Pourquoi néanmoins la chimie du silicium est-elle si différente de la chimie du carbone? Cela tient à ces deux circonstances que, d'une part, le silicium forme avec l'oxygène un com-

posé fixe et, de l'autre, que son affinité pour l'hydrogène paraît s'épuiser dans une seule combinaison, qui ne peut pas exister en présence de l'air, puisqu'elle est spontanément inflammable.

Sans carbures d'hydrogène il n'y aurait pas de chimie organique; et s'il existait des siliciures d'hydrogène correspondant aux carbures, il est clair que les dérivés de ces siliciures pourraient être très-nombreux. Mais il n'en est pas moins vrai que les silicates naturels offrent souvent une grande complication moléculaire et sont comparables, sous ce rapport, aux composés organiques du carbone. Et la raison d'une telle complication moléculaire réside, comme nous le montrerons, dans la nature polyatomique du silicium et de quelques-uns des métaux qui sont associés à cet élément dans les silicates. Les considérations sur l'atomicité établissent donc, entre des composés très-dissemblables d'ailleurs par leur nature et par leurs propriétés, des rapports de constitution ou de structure moléculaire qu'il convient de mettre en évidence. Elles permettent des rapprochements utiles et fournissent, pour la chimie minérale comme pour la chimie organique, des éléments de classification qu'il sera impossible de négliger à l'avenir. Notre tâche sera de développer ces divers points.

Un chimiste célèbre a dit (1) : « La chimie organique est la chimie des radicaux composés. » Nous savons aujourd'hui que de tels radicaux ne sont pas le partage exclusif des combinaisons organiques; mais, en ce qui concerne leur puissance de combinaison, nous savons qu'ils fonctionnent comme des éléments. Nous sommes donc en droit de comparer, sous le rapport de leur atomicité, les radicaux de la chimie organique, non-seu-

(1) Liebig, *Traité de chimie organique*, t. I, p. 1.

lement aux radicaux composés, mais encore aux éléments simples de la chimie minérale. De même qu'en chimie organique on distingue des radicaux monoatomiques, diatomiques, triatomiques, etc., de même aussi nous distinguons, en chimie minérale, des radicaux et des éléments d'atomicité diverse, et il est évident que des combinaisons minérales et organiques, dans lesquelles entreront des radicaux ou des éléments de même atomicité, doivent présenter une certaine analogie de structure, qui pourra se révéler par une certaine analogie dans les réactions. Pour les corps simples, comme pour les corps composés, l'atomicité est le principal moyen de classification. Les familles naturelles de métalloïdes, que M. Dumas a établies (1), sont des groupes de corps simples d'égale atomicité :

MONOATOMIQUES.	DIATOMIQUES.	TRIATOMIQUE.	TÉTRATOMIQUES.	TRIATOMIQUES ET PENTATOMIQUES.
Fluor.	Oxygène.	Bore.	Carbone.	Azote.
Chlore.	Soufre.		Silicium.	Phosphore.
Brome.	Sélenium.			Arsenic.
Iode.	Tellure.			Antimoine.

On peut établir de tels groupes parmi les métaux, et ces rapprochements sont bien plus fondés que les relations artificielles qu'établit entre les métaux le degré de leur affinité pour l'oxygène.

Il faut reconnaître que, pour un grand nombre de cas, la classification autrefois adoptée par Thenard rompt les liaisons naturelles qu'établit entre les métaux la composition générale de leurs combinaisons. Il en est ainsi pour l'argent, par exemple, qui est monoatomique

(1) Dumas, *Traité de chimie appliquée aux arts*, t. I, p. LXXVII, 1828.

et qui doit être placé à la suite des métaux alcalins. Ce groupe très-naturel des métaux monoatomiques est le suivant :

Hydrogène.

—

Rubidium.
Césium.
Potassium.
Sodium.
Lithium.
Argent.

—

Thallium.

Le plomb doit être rapproché des métaux diatomiques barium, strontium, calcium. A ce groupe viennent se joindre les métaux diatomiques isomorphes de la série magnésienne, magnésium, manganèse, fer, zinc, etc. Les métaux tétratomiques forment un groupe très-naturel. Il convient de les ranger à la suite du silicium. On a ainsi la famille suivante :

Carbone.
Silicium.

—

Zirconium.
Titane.
Étain.
Tantale.

—

Niobium.

Mais il faut ajouter que dans cet essai de classification, comme dans tous les essais de ce genre, on rencontre des difficultés qui tiennent à cette circonstance que parmi les métaux, plus encore que parmi les métalloïdes, chaque élément porte le cachet d'une individualité bien marquée. Il offre certains points de

contact avec ses voisins, en ce qui concerne quelques combinaisons, rarement une analogie complète en ce qui concerne toutes les combinaisons. Ainsi le thallium, qui se rapproche, à certains égards, des métaux alcalins, s'en éloigne par la propriété qu'il possède de former un sesquichlorure et un trichlorure. Le fer, qui se rapproche du manganèse et du zinc, lorsqu'on le considère dans les combinaisons ferreuses, doit être rapproché de l'aluminium, lorsqu'on le considère dans les combinaisons ferriques. Le cuivre, qui offre un point de contact avec les métaux de la série magnésienne, dans les combinaisons cuivriques, se rapproche aussi, jusqu'à un certain point, du mercure. La composition générale des oxydes et des chlorures cuivreux et mercureux, cuivriques et mercuriques, est la même.

Si des corps simples nous passons aux corps composés, nous reconnaîtrons que la notion de l'atomicité permet d'établir des rapprochements très-curieux, et souvent très-inattendus, entre certains composés minéraux et organiques.

§ II.

OXYDES, HYDRATES ET SELS MINÉRAUX ET ORGANIQUES.

Prenons d'abord les oxydes et les hydrates. On sait que Berzelius assimilait les corps oxydés de la chimie organique aux oxydes et aux acides minéraux. Il envisageait l'acide acétique comme le trioxyde d'un radical acétyle (C^4H^6, dans sa notation) et le comparait à l'acide sulfurique.

$(C^4H^6).O^3$ Acide acétique.
$S.O^3$ — sulfurique.

Comparant l'éther à l'oxyde de potassium, il l'a nommé oxyde d'éthyle, et ce nom lui est resté, car la comparaison était fort juste. On a trouvé, en effet, que l'éther pouvait entrer en combinaison directe avec les acides. M. Wetherill a obtenu en 1848, le sulfate d'éthyle (éther sulfatique) en combinant directement l'oxyde d'éthyle avec l'acide sulfurique anhydre. Plus tard M. Berthelot a préparé d'autres éthers composés en combinant directement l'éther avec les acides.

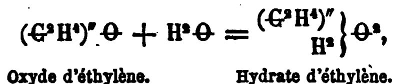
Ainsi l'oxyde d'éthyle et ses homologues se trouvaient assimilés aux oxydes, non-seulement par la représentation symbolique de leur composition, mais encore par une certaine analogie de propriétés. Mais il faut dire que cette analogie n'était pas de nature à frapper les esprits, les affinités de l'oxyde d'éthyle n'égalant pas, à beaucoup près, celles des oxydes minéraux. Il n'en est pas ainsi de l'oxyde d'éthylène dont les réactions sont beaucoup plus énergiques et qui est apte à entrer en combinaison directe, non-seulement avec les acides, mais encore avec l'eau, avec l'ammoniaque, comme le font certains oxydes métalliques. L'oxyde d'éthylène



renferme le radical diatomique éthylène, et nous le comparons aux oxydes formés par les métaux diatomiques (voir page 41). Nous sommes ainsi conduit à établir le parallèle suivant entre les oxydes de la chimie minérale et ceux de la chimie organique.

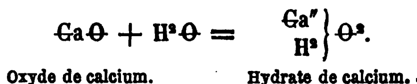
OXYDES MONO-ATOMIQUES.	OXYDES DIATOMIQUES.	OXYDES TRIATOMIQUES.	OXYDES TÉTRATOMIQUES.
$\left.\begin{matrix}K\\K\end{matrix}\right\}\Theta$, Oxyde de potassium.	$Ca''\Theta$, Oxyde de calcium.	$\left.\begin{matrix}Sb'''\\Sb'''\end{matrix}\right\}\Theta^3$, Oxyde d'antimoine.	$\overset{IV}{Zr}\Theta^2$, Oxyde de zirconium.
$\left.\begin{matrix}Na\\Na\end{matrix}\right\}\Theta$, Oxyde de sodium.	$Zn''\Theta$, Oxyde de zinc.	$\left.\begin{matrix}Bi'''\\Bi'''\end{matrix}\right\}\Theta^3$, Oxyde de bismuth.	$\overset{IV}{Sn}\Theta^2$, Acide stannique.
$\left.\begin{matrix}Ag\\Ag\end{matrix}\right\}\Theta$, Oxyde d'argent.	$Cu''\Theta$ Oxyde de cuivre.	——	$\overset{IV}{Ti}\Theta^2$, Acide titanique.
——	——	$\left.\begin{matrix}(C^3H^5)'''\\(C^3H^5)'''\end{matrix}\right\}\Theta^3$, Oxyde de glycéryle.	$\overset{IV}{Nb}\Theta^2$, Acide niobique.
$\left.\begin{matrix}(CH^3)'\\(CH^3)'\end{matrix}\right\}\Theta$, Oxyde de méthyle.	$(C^2H^4)''\Theta$, Oxyde d'éthylène.		$\overset{IV}{Ta}\Theta^2$, Acide tantalique.
$\left.\begin{matrix}(C^2H^5)'\\(C^2H^5)'\end{matrix}\right\}\Theta$, Oxyde d'éthyle.	$(C^3H^6)''\Theta$, Oxyde de propylène.		
$\left.\begin{matrix}(C^3H^5)'\\(C^3H^5)'\end{matrix}\right\}\Theta$, Oxyde d'allyle.	$(C^5H^{10})''\Theta$, Oxyde d'amylène.		

Ainsi que nous l'avons fait remarquer plus haut, l'oxyde d'éthylène se combine directement avec l'eau, pour former du glycol ou hydrate d'oxyde d'éthylène. Cette réaction rappelle l'hydratation directe de la chaux et conduit à comparer le glycol à la chaux hydratée.



$$(C^2H^4)''\Theta + H^2\Theta = \left.\begin{matrix}(C^2H^4)''\\H^2\end{matrix}\right\}\Theta^2,$$

Oxyde d'éthylène. Hydrate d'éthylène.

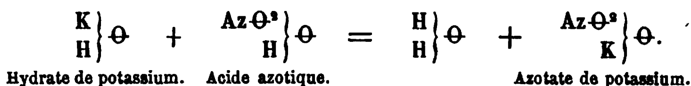


$$Ca\Theta + H^2\Theta = \left.\begin{matrix}Ca''\\H^2\end{matrix}\right\}\Theta^2.$$

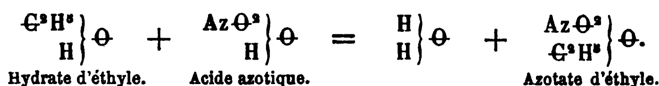
Oxyde de calcium. Hydrate de calcium.

L'alcool lui-même a été comparé depuis longtemps à l'hydrate de potassium, bien qu'on n'ait pas réussi à l'obtenir en fixant directement les éléments de l'eau

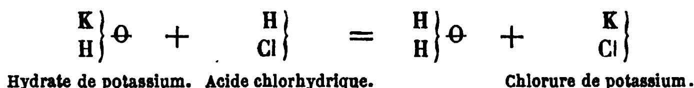
sur l'oxyde d'éthyle. Mais le rapprochement dont il s'agit est fondé sur l'analogie des réactions que les acides exercent et sur l'hydrate de potassium et sur l'alcool ou hydrate d'éthyle. Voici des exemples de ces réactions :



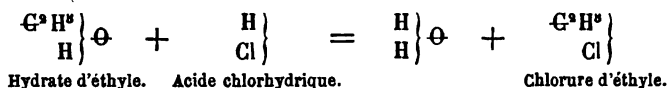
Hydrate de potassium. Acide azotique. Azotate de potassium.



Hydrate d'éthyle. Acide azotique. Azotate d'éthyle.



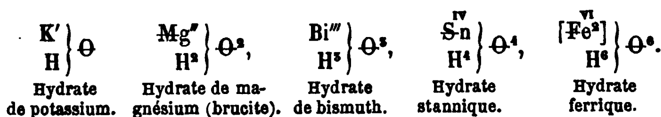
Hydrate de potassium. Acide chlorhydrique. Chlorure de potassium.



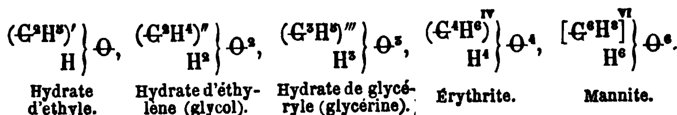
Hydrate d'éthyle. Acide chlorhydrique. Chlorure d'éthyle.

Les mêmes relations existent entre les hydrates minéraux et organiques qui renferment des radicaux polyatomiques. Nous établirons en conséquence le parallèle suivant :

HYDRATES MONOATOMIQUES.	HYDRATES DIATOMIQUES.	HYDRATES TRIATOMIQUES.	HYDRATES TÉTRATOMIQUES.	HYDRATES HEXATOMIQUES.



Hydrate de potassium.	Hydrate de magnésium (brucite).	Hydrate de bismuth.	Hydrate stannique.	Hydrate ferrique.

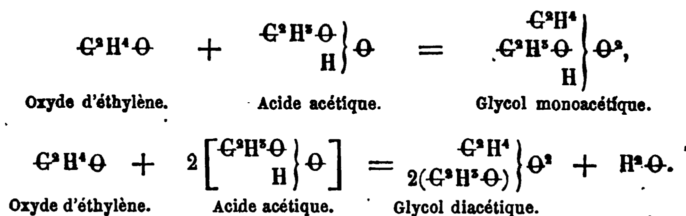


Hydrate d'ethyle.	Hydrate d'éthylène (glycol).	Hydrate de glycéryle (glycérine).	Érythrite.	Mannite.

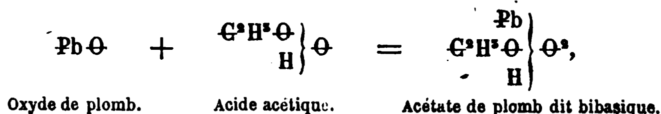
Les éthers sont comparables aux sels. Cela résulte déjà de leur mode de formation dont les équations pré-

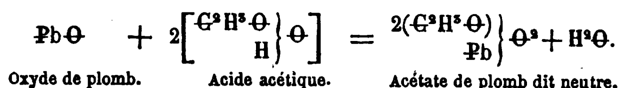
cédentes rendent compte. Cela résulte aussi de quelques-unes de leurs réactions. Ainsi, l'action que la potasse exerce sur les éthers est comparable à l'action de la potasse sur les sels. Lorsqu'on traite les éthers composés de l'alcool, du glycol, de la glycérine par la potasse, les hydrates correspondants sont mis en liberté comme l'hydrate de cuivre est mis en liberté, lorsque la potasse agit sur un sel de cuivre. De plus, MM. Friedel et Crafts viennent de prouver récemment qu'un alcool, lorsqu'on le chauffe avec un éther d'un autre alcool, met en liberté une certaine quantité de ce dernier, comme la potasse met en liberté de l'hydrate de cuivre dans la solution du sulfate. Je ne crois pas devoir insister sur ces analogies qui sont évidentes et reconnues par tous les chimistes. Je veux seulement comparer quelques éthers du glycol à certains sels.

On peut former les éthers du glycol en combinant directement l'oxyde d'éthylène avec les acides. Ainsi, par l'action de l'acide acétique sur l'oxyde d'éthylène, on peut obtenir facilement deux éthers, qui prennent naissance en vertu des réactions suivantes :

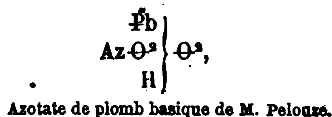


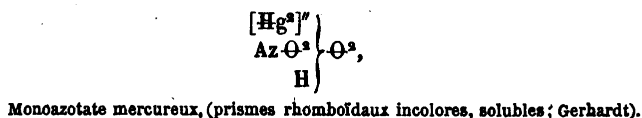
Ces réactions sont en tout point comparables à celles de l'acide acétique sur l'oxyde de plomb ou sur l'oxyde de cuivre :




Oxyde de plomb. Acide acétique. Acétate de plomb dit neutre.

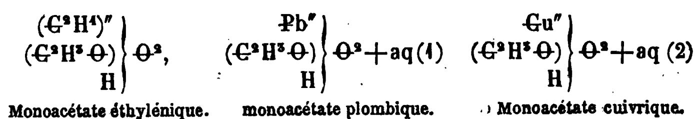
Certains azotates basiques possèdent une constitution analogue :

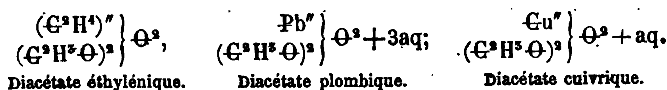

Azotate de plomb basique de M. Pelouze.


Monoazotate mercureux, (prismes rhomboïdaux incolores, solubles; Gerhardt).


Sous-azotate de bismuth soluble.

Les acétates de plomb et de cuivre neutres répondent au diacétate éthylénique; les acétates de plomb et de cuivre dits bibasiques répondent au monoacétate éthylénique.

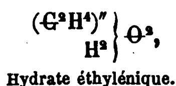

Monoacétate éthylénique. monoacétate plombique. Monoacétate cuivrique.

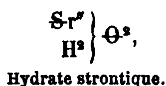

Diacétate éthylénique. Diacétate plombique. Diacétate cuivrique.

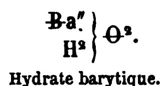
MM. Maxwell Simpson et Lourenço ont décrit des

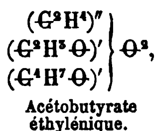
(1) Aq=H^2O. Formule en équivalents $=C^4H^3O^3, 2PbO+3HO$.
(2) Formule en équivalents $= C^4H^3O^3, 2CuO+3HO$.

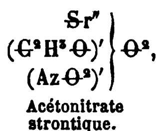
éthers éthyléniques mixtes qui renferment 2 radicaux d'acides différents, chacun de ces radicaux étant substitué à 1 atome d'hydrogène de l'hydrate d'éthylène (glycol). Ainsi il existe un acétobutyrate éthylénique, et il est permis de comparer cet éther aux acéto-nitrates barytique et strontique, qui ont été décrits par M. C. de Hauer (1).

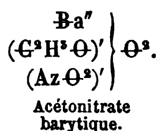

Hydrate éthylénique.


Hydrate strontique.


Hydrate barytique.


Acétobutyrate éthylénique.


Acétonitrate strontique.

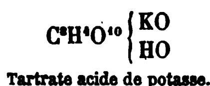

Acétonitrate barytique.

Faisons remarquer, en passant, que l'existence des acéto-nitrates strontique et barytique fournit, en faveur de la diatomicité du strontium et du barium, un argument de même valeur que celui que M. Liebig a tiré de l'existence du sel de Seignette, en faveur de la bibasicité de l'acide tartrique. On sait qu'on représentait autrefois la composition de l'acide tartrique par la formule $C^4H^2O^5,HO$ et qu'on l'envisageait comme monobasique. M. Liebig, le premier, a proposé de doubler cette formule et de considérer l'acide tartrique comme renfermant 2 équivalents d'eau basique (2). Dans la crême de tartre, disait-il, un seul équivalent d'eau est remplacé par la potasse. Dans le sel de Seignette, le premier est remplacé par la potasse, la second par la soude.

(1) *Journal für praktische Chemie*, t. LXXV, p. 431.
(2) *Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. XXVI, p. 154.



Acide tartrique.



Tartrate acide de potasse.



Sel de Seignette anhydre.

C'est ainsi que l'existence de tartrates acides et de tartrates à deux bases a conduit M. Liebig à doubler le poids moléculaire et la formule de l'acide tartrique. Au même titre, l'existence de sels de strontium et de barium à 2 acides peut conduire à doubler les poids atomiques du barium et du strontium.

§ III.

COMBINAISONS À RADICAUX MULTIPLES.

Nous avons appelé l'attention, dans les pages précédentes, sur la propriété que possèdent les radicaux et les éléments polyatomiques, de se souder les uns aux autres et de s'accumuler dans une seule et même combinaison. Cette propriété donne la clef de la constitution d'un grand nombre de composés et dévoile une certaine analogie de structure, et comme un air de famille, entre des groupes de corps très-nombreux (1).

(1) Nous avons fait remarquer plus haut comment les atomes d'oxygène se soudent dans l'acide perchlorique (page 157). Ils peuvent se souder en nombre plus ou moins considérable formant ainsi avec le chlore et l'hydrogène toute la série des acides hydratés du chlore. Ainsi que Laurent l'a fait remarquer le premier, cette série peut être

Reprenons, comme exemples, ces combinaisons éthyléniques que nous venons de considérer. Les radicaux éthylène possèdent la propriété de s'accumuler dans les alcools polyéthyléniques, de manière à former des composés appartenant à des types de plus en plus compliqués.

TYPE.	TYPE.	TYPE.
$\left.\begin{matrix}H^2\\H^2\end{matrix}\right\}O^2,$	$\left.\begin{matrix}H^2\\H^2\\H^2\end{matrix}\right\}\Theta^3,$	$\left.\begin{matrix}H^2\\H^2\\H^2\\H^2\end{matrix}\right\}\Theta^4,$ etc.
$\left.\begin{matrix}(\text{Ȼ}^2H^4)''\\H^2\end{matrix}\right\}O^2,$	$\left.\begin{matrix}(\text{Ȼ}^2H^4)''\\(\text{Ȼ}^2H^4)''\\H^2\end{matrix}\right\}\Theta^3,$	$\left.\begin{matrix}(\text{Ȼ}^2H^4)''\\(\text{Ȼ}^2H^4)''\\(\text{Ȼ}^2H^4)''\\H^2\end{matrix}\right\}\Theta^4.$
Alcool éthylénique.	Alcool diéthylénique.	Alcool triéthylénique.

Il existe, en chimie minérale, des hydrates comparables aux alcools polyéthyléniques. D'après les ana-

considérée comme formée, en quelque sorte, par l'oxydation de l'acide chlorhydrique de même que la série des acides du phosphore peut être envisagée comme résultant de l'oxydation de l'hydrogène phosphoré.

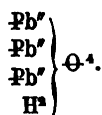
ClH	Acide chlorhydrique.	PhH^3	Hydrogène phosphoré.
$ClH\Theta$	Acide hypochloreux.	$PhH^3\Theta$	Inconnu.
$ClH\Theta^2$	Acide chloreux.	$PhH^3\Theta^2$	Acide hypophosphoreux.
$ClH\Theta^3$	Acide chlorique.	$PhH^3\Theta^3$	Acide phosphoreux.
$ClH\Theta^4$	Acide perchlorique.	$PhH^3\Theta^4$	Acide phosphorique.

M. Odling, qui a développé ce sujet, a constaté, en effet, la formation de l'acide hypochloreux, en soumettant l'acide chlorhydrique à l'action de l'oxygène, sous l'influence du noir de platine.

Il existe, en chimie organique, des séries analogues :

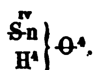
Ȼ^2H^4	Éthylène.	Ȼ^7H^6	
$\text{Ȼ}^2H^4\Theta$	Oxyde d'éthylène (aldéhyde).	$\text{Ȼ}^7H^6\Theta$	Hydrure de benzoyle.
$\text{Ȼ}^2H^4\Theta^2$	Acide acétique.	$\text{Ȼ}^7H^6\Theta^2$	Acide benzoïque (salilique).
$\text{Ȼ}^2H^4\Theta^3$	Acide glycolique.	$\text{Ȼ}^7H^6\Theta^3$	Acide salicylique.
$\text{Ȼ}^2H^4\Theta^4$ [?]	Acide glyoxylique.	$\text{Ȼ}^7H^6\Theta^4$	Acide carbohydroquinonique.
		$\text{Ȼ}^7H^6\Theta^5$	Acide gallique.

lyses de MM. Mitscherlich, Payen, Mulder, l'hydrate plombique, corps bien défini et cristallisé, renferme 3PbO,HO, composition qui est exprimée dans notre notation par la formule :

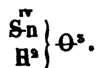


Dans ce composé, les atomes du plomb et de l'oxygène diatomiques forment une chaîne aux extrémités de laquelle s'attache l'hydrogène monoatomique; et l'on peut supposer que les atomes d'oxygène sont intercalés entre les atomes de plomb, comme on peut admettre que les atomes d'oxygène sont intercalés entre les groupes éthylène dans les alcools polyéthyléniques (page 95).

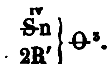
L'hydrate stannique normal renferme :



En perdant $H^2\Theta$ il se convertit en un autre hydrate, ou plutôt, en un premier anhydride :

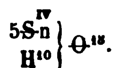


qui est l'acide stannique desséché dans le vide, analysé par M. Fremy. La composition des stannates est représentée par la formule :



D'après M. Fremy, l'acide métastannique renferme dans sa molécule 5 atomes d'étain. Lorsqu'il a été des-

séché à 100°, sa composition est exprimée par la formule :



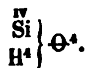
Les métastannates qui renferment, d'après M. Fremy :



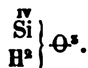
correspondent à ce dernier hydrate.

Le silicium tétratomique, comme l'étain, possède comme lui la propriété de s'accumuler dans les combinaisons que j'ai nommées *polysiliciques* (1), et qui constituent un très-grand nombre de silicates complexes. Voici comment on peut concevoir le mode de génération de ces composés.

L'acide silicique anhydre renferme SiO^2. Son hydrate est



En perdant H^2O, il donne un premier anhydride :



Mais plusieurs molécules d'hydrate silicique peuvent se souder et former, en perdant de l'eau, une série d'anhydrides intermédiaires, par leur composition, entre l'acide silicique hydraté normal et l'acide silicique anhydre. On obtient ainsi des séries d'acides polysiliciques, dans lesquels l'hydrogène peut être remplacé en totalité ou en partie par des métaux. Ces séries sont les suivantes :

(1) *Répertoire de chimie pure*, t. II, p. 449.

COMPOSÉS POLYSILICIQUES.

$\left.\begin{matrix}Si\\H^4\end{matrix}\right\}O^4$	$\left.\begin{matrix}Si^2\\H^8\end{matrix}\right\}O^8$ (1)	$\left.\begin{matrix}Si^3\\H^{12}\end{matrix}\right\}O^{12}$	$\left.\begin{matrix}Si^4\\H^{16}\end{matrix}\right\}O^{16}$	$\left.\begin{matrix}Si^6\\H^{24}\end{matrix}\right\}O^{24}$
$\left.\begin{matrix}Si\\H^2\end{matrix}\right\}O^3$	$\left.\begin{matrix}Si^2\\H^6\end{matrix}\right\}O^7$	$\left.\begin{matrix}Si^3\\H^{10}\end{matrix}\right\}O^{11}$	$\left.\begin{matrix}Si^4\\H^{14}\end{matrix}\right\}O^{15}$	$\left.\begin{matrix}Si^6\\H^{22}\end{matrix}\right\}O^{23}$
——	$\left.\begin{matrix}Si^2\\H^4\end{matrix}\right\}O^6$	$\left.\begin{matrix}Si^3\\H^8\end{matrix}\right\}O^{10}$	$\left.\begin{matrix}Si^4\\H^{12}\end{matrix}\right\}O^{14}$	» »
$\left.\begin{matrix}Si\\(C^2H^5)^4\end{matrix}\right\}O^4$ Silicate tétréthylique.	$\left.\begin{matrix}Si^2\\H^2\end{matrix}\right\}O^5$ Hydrate silicique de Fuchs.	$\left.\begin{matrix}Si^3\\H^6\end{matrix}\right\}O^9$	$\left.\begin{matrix}Si^4\\H^{10}\end{matrix}\right\}O^{13}$	$\left.\begin{matrix}Si^6\\H^{12}\end{matrix}\right\}O^{18}$
		$\left.\begin{matrix}Si^3\\H^4\end{matrix}\right\}O^8$ Hydrate silicique de M. Fremy.	$\left.\begin{matrix}Si^4\\H^8\end{matrix}\right\}O^{12}$	» »
$\left.\begin{matrix}Si\\2Mg''\end{matrix}\right\}O^4$ Peridot.	——		$\left.\begin{matrix}Si^4\\H^6\end{matrix}\right\}O^{11}$	$\left.\begin{matrix}Si^6\\H^8\end{matrix}\right\}O^{16}$
			——	——
$\left.\begin{matrix}Si\\2Gl''\end{matrix}\right\}O^4$ Phénacite.	$\left.\begin{matrix}Si^2\\\overset{vi}{Al^2}\\Ca''\end{matrix}\right\}O^8$ Anorthite.	$\left.\begin{matrix}Si^3\\H^2\end{matrix}\right\}O^7$ Hydrate de Doveri.	$\left.\begin{matrix}Si^4\\\overset{vi}{Al^2}\\Na^2H^6\end{matrix}\right\}O$ Analcime.	$\left.\begin{matrix}Si^6\\2\overset{vi}{Al^2}\\6Ca''\end{matrix}\right\}O^{24}$ Grossulaire.
		——		
$\left.\begin{matrix}Si\\2Zn''\end{matrix}\right\}O^4$ Willémite.	$\left.\begin{matrix}Si^2\\Ca''\\H^4\end{matrix}\right\}O^7$ Okénite.	$\left.\begin{matrix}Si^3\\2Mg''\\H^4\end{matrix}\right\}O^{10}$ (2) Magnésite.	$\left.\begin{matrix}Si^4\\\overset{vi}{Al^2}\\2K\end{matrix}\right\}O^{12}$ Amphigène.	$\left.\begin{matrix}Si^6\\2\overset{vi}{Al^2}\\6Fe''\end{matrix}\right\}O^{24}$ Almandine (Grenat oriental).
$\left.\begin{matrix}Si\\\overset{iv}{Zr}\end{matrix}\right\}O^4$ Zircon.	$\left.\begin{matrix}Si^2\\Ca''\\Mg''\end{matrix}\right\}O^6$ Diopside.	$\left.\begin{matrix}Si^3\\\overset{vi}{Al^2}\\Ca''\end{matrix}\right\}O^{10}$ Labradorite.	$\left.\begin{matrix}Si^4\\\overset{vi}{Al^2}\\H^2\end{matrix}\right\}O^{12}$ Pyrophyllite.	$\left.\begin{matrix}Si^6\\\overset{vi}{Al^2}\\3Gl''\end{matrix}\right\}O^{18}$ Émeraude.
$\left.\begin{matrix}Si\\(C^2H^5)^2\end{matrix}\right\}O^3$ Silicate diéthylique.				
$\left.\begin{matrix}Si\\Mg''\end{matrix}\right\}O^3$ Enstatite.	$\left.\begin{matrix}Si^2\\(C^2H^5)^2\end{matrix}\right\}O^5$ Disilicate diéthylique.	$\left.\begin{matrix}Si^3\\\overset{vi}{Fe^2}\end{matrix}\right\}O^9+12$ aq Chlorophæite.	$\left.\begin{matrix}Si^4\\3Mg''\\H^2\end{matrix}\right\}O^{12}$ Talc.	$\left.\begin{matrix}Si^6\\\overset{vi}{Al^2}\\K^2\end{matrix}\right\}O^{16}$ Feldspath orthose.

(1) Les considérations suivantes démontrent que tous ces hydrates polysiliciques ne peuvent pas exister à l'état de liberté.

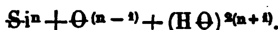
Le premier hydrate $\left.\begin{matrix}Si\\H^4\end{matrix}\right\}O^4$.

peut exister; le silicium tétratomique peut, en effet, fixer quatre groupes

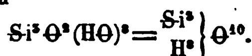
(2) Voir au bas de la page suivante.

On le voit, cette théorie permet de concevoir et même de prédire l'existence d'innombrables silicates. Leur constitution et les formules qui les représentent ne sont pas toujours très-simples, et ne peuvent point l'être, dans un grand nombre de cas. Mais ce qui est simple et rationnel, c'est leur mode de génération, qui est fondé, d'une part, sur le principe de *l'accumulation des radicaux polyatomiques* et de l'autre celui de la *déshydration successive* que peuvent subir les hydrates renfermant des radicaux polyatomiques. Ces principes qui

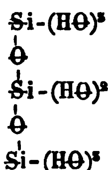
monoatomiques $(H\Theta)'$. Mais, dans les hydrates qui renferment plusieurs atomes de silicium, une partie des affinités du silicium et de l'oxygène doit être employée à river ces atomes les uns aux autres, sans quoi l'édifice moléculaire s'écroulerait. La supposition la plus probable consiste à admettre que les atomes de silicium sont soudés les uns aux autres par des atomes d'oxygène. Or, pour souder à n atomes de silicium, il faut $n-1$ atomes d'oxygène. Ceux-ci enlèvent à n atomes de silicium $2(n-1)$ affinités; et si l'on retranche $2(n-1)$ de la somme des affinités qui résident dans n atomes de silicium, c'est-à-dire de $4n$, la différence $4n-2(n-1)=2(n+1)$ exprimera les affinités disponibles, en quelque sorte, dans la chaîne des n atomes de silicium soudés par $n-1$ atomes d'oxygène. L'hydrate silicique le plus riche en hydrogène sera donc


$$Si^{n}+\Theta^{(n-1)}+(H\Theta)^{2(n+1)}.$$

Si nous faisons $n=3$, l'hydrate trisilicique le plus riche en hydrogène qui puisse exister sera


$$Si^{3}\Theta^{2}(H\Theta)^{8}=\left.\begin{matrix}Si^{3}\\H^{8}\end{matrix}\right\}\Theta^{10}.$$

La formule suivante exprime les rapports mutuels qui existent dans un tel hydrate entre les atomes


$$\begin{matrix}Si\text{-}(H\Theta)^{3}\\ | \\ \Theta \\ | \\ Si\text{-}(H\Theta)^{2}\\ | \\ \Theta \\ | \\ Si\text{-}(H\Theta)^{3}\end{matrix}$$

(2) (Voir, page 181, la formule de la Magnésite),
ou $\left.\begin{matrix}Si^{3}\\2Mg\end{matrix}\right\}\Theta^{8}+2aq.$ $(Aq=H^{2}\Theta)$. On peut décomposer de même les formules de l'okénite, de la pyrophyllite, de l'analcime, du talc, etc.

régissent la constitution d'une foule de composés organiques, sont susceptibles d'un grand nombre d'applications en chimie minérale et en minéralogie. Nous allons en donner de nouveaux exemples.

1° La glycérine renferme :

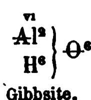


Elle peut donner, en perdant H^2O, le glycide,

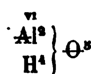


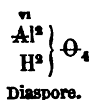
dont M. Reboul a fait connaître de très-curieuses combinaisons (1).

Les hydrates d'aluminium, de fer et leurs analogues peuvent éprouver de même une décomposition partielle.

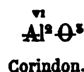


Gibbsite.

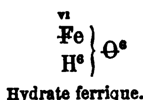




Diaspore.

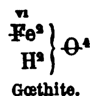


Corindon.

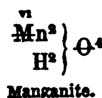


Hydrate ferrique.

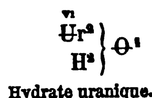
»



Gœthite.



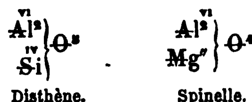
Manganite.



Hydrate uranique.

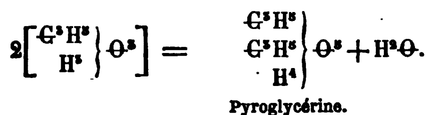
(1) *Annales de chimie et de physique*, 3e série, t. LX, p. 5, 1860.

Il existe des sels correspondant à ces divers hydrates. Tels sont le disthène et les spinelles.

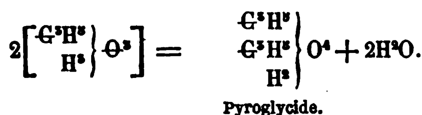


Disthène. Spinelle.

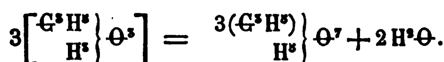
2° M. Lourenço (1) a montré que plusieurs molécules de glycérine, peuvent se souder avec élimination d'eau et formation de combinaisons polyglycériques.

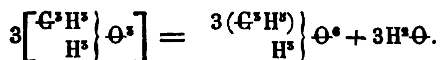


Pyroglycérine.

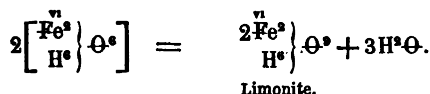


Pyroglycide.





Les corps qui se forment ainsi constituent, en quelque sorte, des hydrates basiques. De même, la limonite constitue un hydrate ferrique basique.

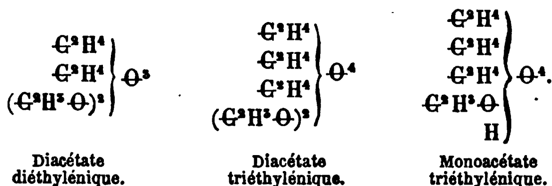


Limonite.

Il est évident que, dans de tels hydrates, l'hydrogène basique peut être remplacé par des radicaux d'acides. On obtient ainsi des sels basiques dont les éthers polyéthyléniques et polyglycériques, sont les représentants en chimie organique, et dont on connaît de très-nombreux exemples en chimie minérale.

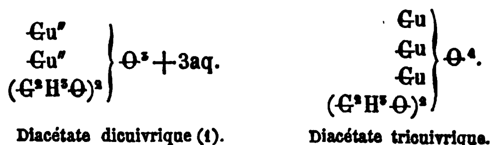
(1) *Comptes rendus*, t. LII, p. 369.

Voici d'abord la constitution des éthers basiques dont il s'agit :

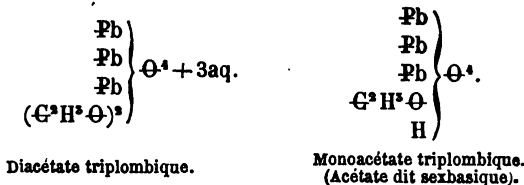


Diacétate diéthylénique. Diacétate triéthylénique. Monoacétate triéthylénique.

Il est évident que les acétates basiques de plomb et de cuivre, sont les analogues de ces éthers.



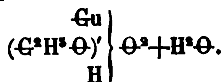
Diacétate dicuivrique (1). Diacétate tricuivrique.



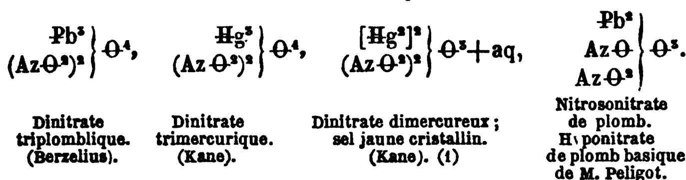
Diacétate triplombique. Monoacétate triplombique. (Acétate dit sexbasique).

Beaucoup d'autres composés basiques de la chimie minérale, possèdent une constitution analogue. Nous allons en citer quelques-uns dans les différents genres de sels. Remarquons d'abord que ces sels basiques renferment toujours un métal polyatomique : les métaux monoatomiques bien caractérisés, tels que le potassium, le sodium et même l'argent ne forment pas de sels basiques proprement dits.

(1) Il est possible que ce sel soit un monoacétate monocuivrique :

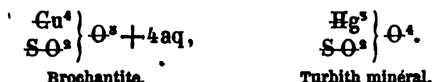


NITRATES BASIQUES.



Dinitrate triplomblique. (Berzelius). — Dinitrate trimercurique. (Kane). — Dinitrate dimercureux ; sel jaune cristallin. (Kane). (1) — Nitrosonitrate de plomb. Hyponitrate de plomb basique de M. Peligot.

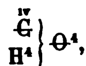
SULFATES BASIQUES.



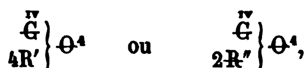
Brochantite. — Turbith minéral.

CARBONATES BASIQUES.

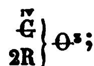
Le carbone étant un élément tétratomique, comme le silicium, l'hydrate carbonique normal devrait avoir pour composition :



et les carbonates normaux devraient renfermer :



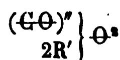
Ce sont ces carbonates que M. Odling a nommés *orthocarbonates* (2). Mais on sait que les carbonates les plus nombreux et les mieux définis, appartiennent au type :



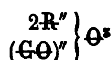
ou, en d'autres termes, que dans ces carbonates le rapport de l'oxygène de l'acide à celui de l'oxyde est

(1) Polymère de l'azotate mercureux soluble, de Gerhardt (p. 174).
(2) *Philosophical Magazine*, t. XVIII, p. 368.

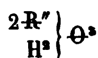
2 : 1. Il semble donc naturel de considérer ces derniers carbonates comme neutres ou normaux. On peut exprimer leur constitution par la formule :



et l'on peut considérer les orthocarbonates comme des carbonates basiques de la formule

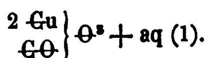
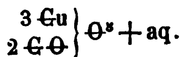
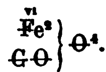
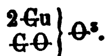
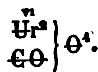


dérivés du type

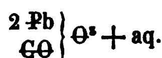
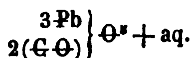
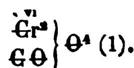
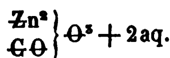
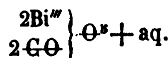


Cela posé, nous pouvons admettre l'existence de carbonates basiques, appartenant à plusieurs types et dans lesquels l'oxygène de l'oxyde Oo est à l'oxygène de l'acide Oc dans les rapports suivants :

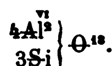
Oo : Oc :: 2 : 2 carbonates bibasiques.
Oo : Oc :: 3 : 4 sesquicarbonates.
Oo : Oc :: 3 : 2 carbonates des sesquioxydes.

CARBONATES BIBASIQUES.	SESQUICARBONATES.	CARBONATES DES SESQUIOXYDES.
 Malachite.	 Azurite.	 Carbonate ferrique. (Parkmann.)
 Mysorine?	» »	 Carbonate uranique. (Ebelmen.)

(1) Aq = $H^2\Theta$.

CARBONATES BIBASIQUES.	SESQUICARBONATES.	CARBONATES DES SESQUIOXYDES.
 Souscarbonate de plomb hydraté. (Bonnsdorff.)	 Céruse hollandaise. (Hochstetter.)	 Carbonate chromique. (Parkmann.)
 Souscarbonate de zinc hydraté (Schindler.)	 Carbonate de bismuth.	

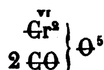
Il existe des silicates basiques. Ainsi la staurotide peut être envisagée comme un composé basique de la forme

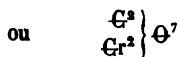


dans lequel la sixième partie de l'aluminium est remplacée par du ferricum.

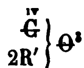
Dans les composés minéraux que nous venons de passer en revue nous voyons des éléments polyatomi-

(1) Le dicarbonate chromique analysé par M. Parkmann (*Bulletin de la Société chimique*, t. V, p. 551)

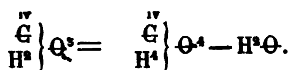




est comparable à un disilicate (p. 181). En général, les carbonates peuvent être rapportés au type

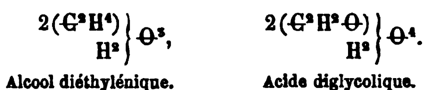


qui répond au premier anhydride carbonique



ques s'accumuler dans une seule et même combinaison, se soudant les uns aux autres, sans doute par l'intermédiaire d'atomes d'oxygène (page 179). Nous retrouvons cette propriété dans d'autres composés organiques et minéraux, où nous voyons des radicaux d'acides polyatomiques s'accumuler dans une seule et même combinaison. Développons ce point.

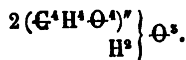
Par l'oxydation de l'alcool diéthylénique, il se forme un composé que j'ai nommé acide diglycolique (1) et dans lequel les deux radicaux éthylène de l'alcool sont remplacés par deux radicaux glycolyle.



M. Friedel et moi, nous avons décrit les éthers d'un acide dilactique et d'un acide trilactique qui possèdent une constitution analogue à celle de l'acide diglycolique (2).



Dans un mémoire fort important, M. H. Schiff (3) vient de faire connaître un acide ditartrique,



Il existe des combinaisons analogues en chimie minérale, je citerai les acides disulfurique (acide de

(1) *Annales de chimie et de physique*, 3e série, t. LXIX, p. 344.
(2) *Annales de chimie et de physique*, 3e série, t. LXIII, p. 112.
(3) *Annales de chimie et de physique*, t. LXIX, p. 257.

Nordhausen), dichromique, diphosphorique, dont les sels sont représentés par les formules suivantes.

$$\left.\begin{matrix} 2(\mathrm{S}\Theta^2) \\ \mathrm{K}^2 \end{matrix}\right\} \Theta^3. \qquad \left.\begin{matrix} (\mathrm{Cr}\Theta^2)'' \\ (\mathrm{Cr}\Theta^2)'' \\ \mathrm{K}^2 \end{matrix}\right\} \Theta^3. \qquad \left.\begin{matrix} (\mathrm{Ph}\Theta)''' \\ (\mathrm{Ph}\Theta)''' \\ \mathrm{Na}^4 \end{matrix}\right\} \Theta^5.$$

Disulfate de potassium. (anhydre). — Dichromate de potassium. — Pyrophosphate de sodium (1).

On sait que MM. Maddrell (1), Fleitmann et Henneberg (2) ont décrit une série d'acides polymériques avec l'acide métaphosphorique, et qu'on peut envisager, ainsi que tous les composés dont il s'agit ici, comme des anhydrides formées par la condensation de plusieurs molécules d'acide phosphorique avec élimination d'eau.

$$2\left[\left.\begin{matrix} (\mathrm{Ph}\Theta)''' \\ \mathrm{H}^3 \end{matrix}\right\} \Theta^3\right] = \left.\begin{matrix} 2\,(\mathrm{PhO})''' \\ \mathrm{H}^2 \end{matrix}\right\} \Theta^4 + 2\mathrm{H}^2\Theta,$$

Acide phosphorique. — Acide dimétaphosphorique.

$$3\left[\left.\begin{matrix} (\mathrm{Ph}\Theta)''' \\ \mathrm{H}^3 \end{matrix}\right\} \Theta^3\right] = \left.\begin{matrix} 3(\mathrm{Ph}\Theta)''' \\ \mathrm{H}^3 \end{matrix}\right\} \Theta^6 + 3\mathrm{H}^2\Theta$$

Acide trimétaphosphorique.

$$4\left[\left.\begin{matrix} (\mathrm{Ph}\Theta)''' \\ \mathrm{H}^3 \end{matrix}\right\} \Theta^8\right] = \left.\begin{matrix} 4(\mathrm{Ph}\Theta)''' \\ \mathrm{H}^4 \end{matrix}\right\} \Theta^8 + 4\mathrm{H}^2\Theta, \text{ etc. (4)}$$

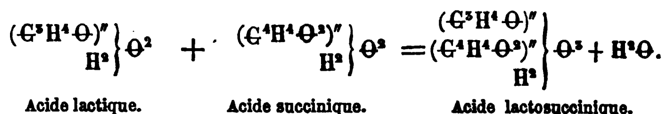
Acide tétramétaphosphorique.

(1) *Annalen der Chemie und Pharmacie*, t.LXI, p. 53.
(2) *Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. LXV, p. 304, et t. LXXII, p. 232.
(3) Cette formule a été proposée d'abord par M. Odling.
(4) On peut prévoir l'existence d'anhydrides

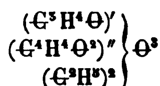
$$\left.\begin{matrix} 3(\mathrm{Ph}\Theta) \\ \mathrm{H} \end{matrix}\right\} \Theta^5 \quad \text{et} \quad \left.\begin{matrix} 4(\mathrm{Ph}\Theta) \\ \mathrm{H}^2 \end{matrix}\right\} \Theta^7$$

engendrés conformément au principe des *deshydratations successives*, développé page 181 et suivantes.

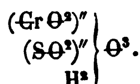
M. Friedel et moi (1) nous avons fait connaître l'éther d'un acide mixte formé par l'union d'une molécule d'acide lactique avec une molécule d'acide succinique, avec élimination d'eau.



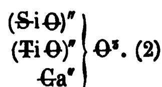
L'acide lactosuccinique dont nous avons analysé l'éther



renferme à la fois le radical de l'acide lactique et celui de l'acide succinique, et ces radicaux sont probablement soudés l'un à l'autre par un atome d'oxygène. Un certain nombre d'autres acides organiques et minéraux sont engendrés de la même manière et possèdent une constitution analogue. Ainsi l'acide chromosulfurique de M. Bolley renferme



M. Friedel et moi nous avons comparé le sphène ou silicotitanate de calcium au lactosuccinate d'éthyle.



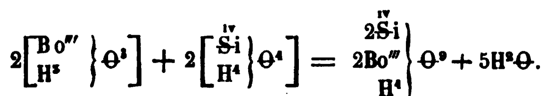
D'autres espèces minérales sont formées par la con-

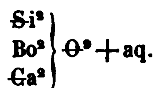
(1) *Annales de chimie et de physique*, 3ᵉ série, t. LXIII, p. 122.

(2) Ou $\left.\begin{matrix}\overset{vi}{Si}\\ \overset{vi}{Ti}\\ Ca''\end{matrix}\right\}\Theta^5.$

Annales de chimie et de physique, 3ᵉ série, t. LIII, p. 124.

densation des éléments de deux acides avec élimination d'eau. Il en est ainsi des borosilicates. L'hydrate correspondant à la datholite serait formé par la combinaison de 2 molécules d'acide borique et de deux molécules d'acide silicique, avec élimination de 5 molécules d'eau.



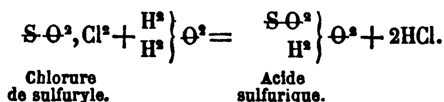


Datholite.

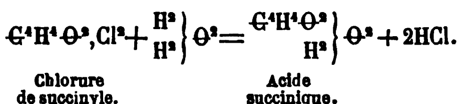
§ IV.

CHLORURES, BROMURES, ETC., MINÉRAUX ET ORGANIQUES.

Dans tout ce qui précède, nous avons fait ressortir les analogies de structure et même de réactions qui existent entre les oxydes, les hydrates, les éthers organiques, et les oxydes, les hydrates et les sels minéraux. Nous pouvons poursuivre ces analogies dans d'autres classes de composés. Nous avons déjà comparé les chlorures minéraux avec les chlorures organiques (pages 90 et suiv.). Bornons-nous à cette courte remarque qu'il ne sagit point ici de relations purement symboliques, mais que les analogies exprimées par les formules typiques sont fondées sur la similitude des réactions. Comparons, à cet égard, le chlorure de sulfuryle au chlorure de succinyle. L'un et l'autre chlorures renferment un radical d'acide bibasique. Tous deux se décomposent de la même manière sous l'influence de l'eau, l'un formant de l'acide sulfurique, l'autre de l'acide succinique.

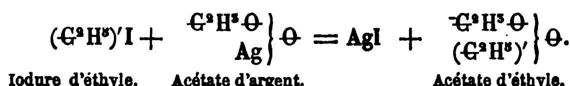


Chlorure de sulfuryle. Acide sulfurique.

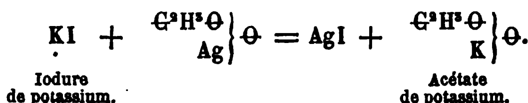


Chlorure de succinyle. Acide succinique.

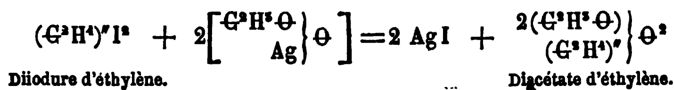
De même les chlorures, bromures, iodures des radicaux alcooliques sont comparables aux chlorures, bromures, iodures métalliques. On ne peut méconnaître l'analogie des réactions suivantes :



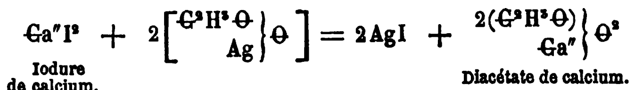
Iodure d'éthyle. Acétate d'argent. Acétate d'éthyle.



Iodure de potassium. Acétate de potassium.



Diiodure d'éthylène. Diacétate d'éthylène.

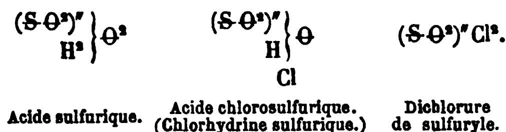


Iodure de calcium. Diacétate de calcium.

Il me paraît inutile d'insister sur ces rapprochements qui sont évidents et acceptés par tous les chimistes. En voici d'autres plus nouveaux et plus curieux.

Il existe, indépendamment du dichlorure de sulfuryle de M. Regnault, un composé intermédiaire entre celui-ci et l'acide sulfurique. C'est l'acide chlorosulfurique

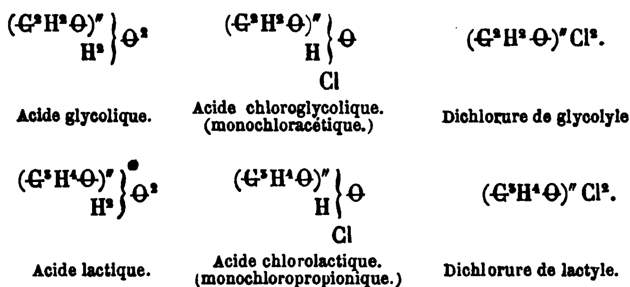
que M. Williamson (1) a obtenu, en traitant l'acide sulfurique concentré par le perchlorure de phosphore.



L'acide chlorosuccinique



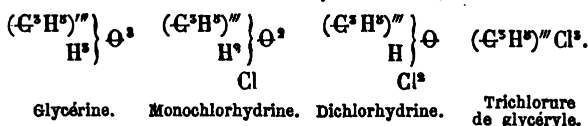
correspondant à l'acide chlorosulfurique n'a pas encore été obtenu, que je sache, bien que la théorie prévoie l'existence d'un tel composé. Mais dans la série de l'acide lactique on connaît des composés intermédiaires entre les dichlorures et les acides.



De tels composés intermédiaires existent aussi dans les séries des alcools polyatomiques. Les premiers ont été obtenus par M. Berthelot (2) qui a décrit, sous le nom de monochlorhydrine et de dichlorhydrine, des

(1) *Annales de chimie et de physique*, 3e série, t. XLI, p. 486.
(2) *Annales de chimie et de physique*, 3e série, t. XLI, p. 296.

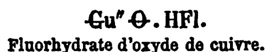
composés intermédiaires entre la glycérine et le trichlorure de glycéryle (trichlorhydrine).



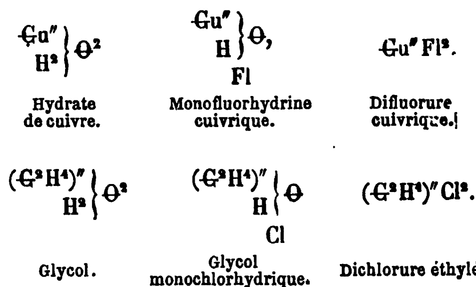
Avec le glycol j'ai obtenu, de même, un composé intermédiaire que j'ai nommé glycol chlorhydrique ou monochlorhydrine du glycol.

Parmi les composés métalliques, il en existe qui possèdent une constitution analogue, et qu'on peut considérer comme intermédiaires entre les hydrates et les chlorures, bromures, fluorures.

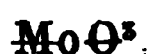
Berzelius a décrit, sous le nom d'oxyfluorure de cuivre, un corps très-bien cristallisé dont il a exprimé la composition par la formule CuFl,CuO,HO. Si nous adoptons pour l'oxygène et le cuivre des poids atomiques doubles des équivalents, cette formule devient :



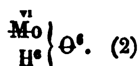
Or il est aisé de voir qu'il existe entre ce corps, l'hydrate de cuivre et le fluorure de cuivre, les mêmes relations que celles qui existent entre le glycol chlorhydrique, le glycol et le chlorure d'éthylène.



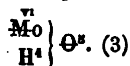
M. Debray (1) a observé ce fait important, que lorsqu'on chauffe l'acide molybdique dans un courant de gaz chlorhydrique, de 150 à 200°, il se forme une substance blanche, cristalline, très-volatile. C'est un chlorhydrate d'acide molybdique, dont il exprime la composition par la formule MoO^3,HCl. Je considère ce corps comme une chlorhydrine molybdique et je définirai de la manière suivante ses rapports avec l'hydrate molybdique. On peut considérer le molybdène comme hexatomique dans l'acide molybdique



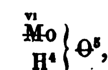
L'hydrate molybdique normal serait :



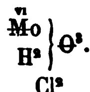
M. Debray a décrit le premier anhydride de cet hydrate normal, savoir le dihydrate :



La chlorhydrine molybdique, décrite par M. Debray, dérive de ce dihydrate :



Dihydrate molybdique.



Dichlorhydrine molybdique.

On peut envisager d'une manière analogue les fluoxytungstates de M. Marignac. Ce chimiste a décrit un

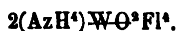
(1) *Comptes rendus*, t. XLVI, p. 1093.
(2) Mo = 96.
(3) $MoO^3 + 2HO$ dans l'ancienne notation.

fluoxytungstate d'ammoniaque (1), dont il représente la composition, en équivalents, par la formule :



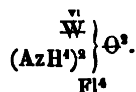
$$AzH^4, WO^2Fl^2.$$

Dans notre notation, et en adoptant pour le tungstène le poids atomique 184, cette formule devient :



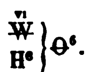
$$2(AzH^4)\text{W}\Theta^2Fl^4.$$

Le corps en question constitue, d'après M. Friedel, une fluorhydrine tungstique :



$$\left.\begin{matrix}\overset{vi}{\text{W}} \\ (AzH^4)^2\end{matrix}\right\}\Theta^2. \\ Fl^4$$

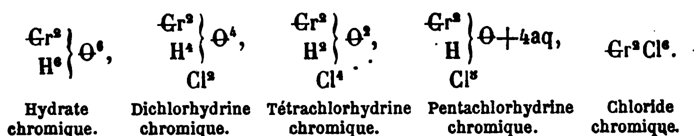
dérivée de l'hydrate



$$\left.\begin{matrix}\overset{vi}{\text{W}} \\ H^6\end{matrix}\right\}\Theta^6.$$

Quant aux autres fluoxytungstates décrits par M. Marignac, ils dérivent d'un hydrate ditungstique.

Il existe des chlorhydrines chromiques et des chlorhydrines ferriques. Dans un mémoire important, M. H. Schiff (1) a fait justement remarquer que les oxychlorures hydratés de chrome, obtenus par M. Moberg, par la dessiccation du perchlorure hydraté, dérivent de l'hydrate chromique, par la substitution de plusieurs atomes de chlore à plusieurs groupes HΘ.



$\left.\begin{matrix}Gr^2 \\ H^6\end{matrix}\right\}\Theta^6$,	$\left.\begin{matrix}Gr^2 \\ H^4\end{matrix}\right\}\Theta^4$, Cl^2	$\left.\begin{matrix}Gr^2 \\ H^2\end{matrix}\right\}\Theta^2$, Cl^4	$\left.\begin{matrix}Gr^2 \\ H\end{matrix}\right\}\Theta + 4aq$, Cl^5	Gr^2Cl^6.
Hydrate chromique.	Dichlorhydrine chromique.	Tétrachlorhydrine chromique.	Pentachlorhydrine chromique.	Chloride chromique.

(1) *Annales de chimie et de physique*, 3e série, t. LXIX, p. 66.

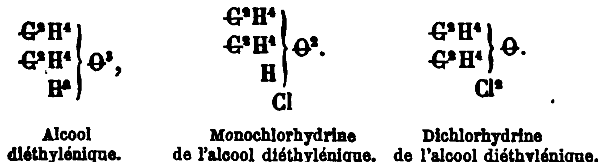
(1) *Annales de chimie et de physique*, 3e série, t. LXVI, p. 142.

Octobre, 1862.

On sait, d'un autre côté, que l'hydrate ferrique se dissout abondamment dans une solution de chlorure ferrique. Les oxychlorures qui se forment ainsi et sur lesquels M. Béchamp (1) a appelé l'attention, sont sans doute des chlorhydrines ou plutôt des mélanges de chlorhydrines ferriques.

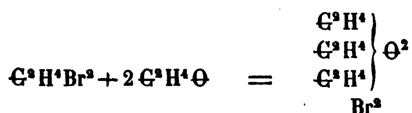
L'hydrate métastannique se dissout dans l'acide chlorhydrique, et la solution qu'on obtient ainsi diffère notablement, d'après H. Rose (2), de la solution aqueuse du chlorure stannique. On conçoit en effet que par l'action de l'acide chlorhydrique sur l'hydrate métastannique, il puisse se former des chlorhydrines polystanniques. (Voir page 180.)

Il existe des chlorhydrines condensées, dérivées d'alcools polyéthyléniques ou polyglycériques. Ainsi l'alcool diéthylénique peut donner naissance à deux dérivés de ce genre, savoir :



Le second peut être envisagé comme une combinaison d'oxyde d'éthylène et de chlorure d'éthylène. En chauffant pendant longtemps le bromure d'éthylène avec l'oxyde d'éthylène, j'ai obtenu une petite quantité d'un liquide bromé, qui présentait sensiblement la composition d'un bromoxyde d'éthylène (3).

(1) *Annales de chimie et de physique*, t. LVII, p. 286.
(2) *Poggendorffs Annalen*, t. CV, p. 564.
(3) *Annales de chimie et de physique*, t. LXIX, p. 342.



Les chlorures ou bromures d'oxydes de la chimie minérale, offrent une constitution analogue à celle de ce dernier corps. Les exemples suivants feront ressortir cette analogie.

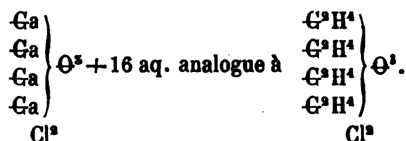
L'hydrate de chaux se dissout dans une solution de chlorure de calcium et le liquide alcalin, convenablement concentré laisse déposer, par le refroidissement, des cristaux hydratés, auxquels H. Rose assigne la composition :



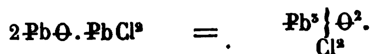
Dans notre notation cette formule devient :



et peut être écrite



Il existe des oxychlorures de plomb qui possèdent une constitution analogue. Ainsi la *mendipite,* qui est un minéral bien cristallisé, renferme :



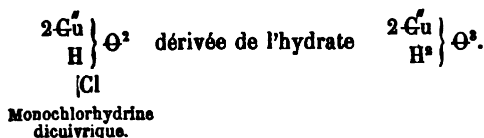
L'*atacamite* est un oxychlorure de cuivre hydraté

(1) Aq = $H^2\text{Θ}$.

dont la composition s'exprime, en équivalents, par la formule :



En adoptant pour le cuivre un poids atomique double de l'équivalent, cette formule devient :

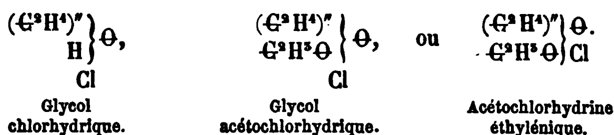


Dans toutes les chlorhydrines qui renferment encore un ou plusieurs atomes d'hydrogène typique, cet hydrogène peut être remplacé par des radicaux d'acides. M. Berthelot (1) a décrit, sous le nom de benzochlorhydrine, un composé glycérique qu'on peut envisager comme de la chlorhydrine, dans laquelle 1 atome d'hydrogène typique a été remplacé par le radical benzoyle.



D'un autre côté M. Maxwell Simpson (2), a préparé un composé éthylénique analogue, savoir l'acétochlorhydrine du glycol, ou le glycol acétochlorhydrique : il l'a obtenu en soumettant le glycol à l'action simultanée des acides chlorhydrique et acétique. Ce corps représente du glycol chlorhydrique, dont l'hydrogène typique a été remplacé par le radical acétyle.

(1) *Annales de chimie et de physique*, 3e série, t. XLI, p. 301.
(2) *Proceedings of the Royal Society*, t. IX, p. 725.



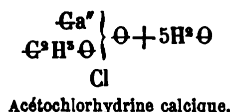
Glycol chlorhydrique. — Glycol acétochlorhydrique. — Acétochlorhydrine éthylénique.

Nous connaissons un certain nombre de composés minéraux, qui possèdent une constitution analogue. Lorsqu'on fait évaporer une solution aqueuse de quantités équivalentes d'acétate de chaux et de chlorure de calcium, on obtient de gros cristaux inaltérables à l'air, qui renferment, d'après l'analyse de M. Fritzsche :



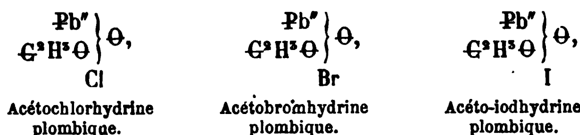
$$CaCl + C^4H^3CaO^4 + 10HO.$$

Le corps est une acétochlorhydrine calcique.



Acétochlorhydrine calcique.

M. Carius (1) vient de décrire des composés plombiques analogues au précédent et dont il a parfaitement reconnu et défini la constitution. Ces composés prennent naissance par l'addition directe du chlorure, du bromure ou de l'iodure de plomb, à une solution d'acétate de plomb rendue acide par l'acide acétique. Leur composition peut être exprimée par les formules suivantes :



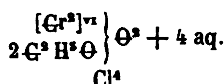
Acétochlorhydrine plombique. — Acétobromhydrine plombique. — Acéto-iodhydrine plombique.

Faisons remarquer, en passant, que l'existence de

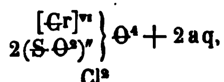
(1) *Annales de chimie et de physique*, 3e série, t. XVIII, p. 207.

ces composés calciques et plombiques, fournit un bon argument en faveur de la diatomicité du calcium et du plomb, qui sont comparables, sous ce rapport, à l'éthylène.

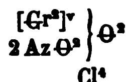
En dissolvant dans l'ammoniaque le tétrachloride basique de chrome (page 197), M. Hugo Schiff (1) a obtenu un sel qu'il nomme acétotétrachloride de chrome et dont il représente la composition par la formule :



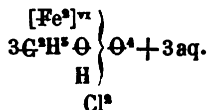
Il décrit aussi un sulfodichloride :



et un nitrotétrachloride :



qui possèdent une composition analogue. De plus, il propose justement d'envisager l'acétochloride ferrique, décrit par M. Scheurer-Kestner (2), comme une acétochlorhydrine :



Il existe un certain nombre de minéraux qui possèdent une constitution analogue à celle des acétochlorhy-

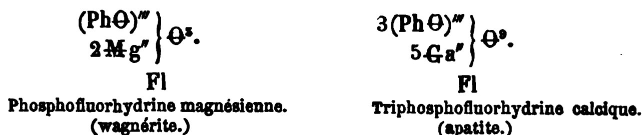
(1) *Annales de chimie et de physique.* 3e série, t. LXVI, p. 147.
(2) *Annales de chimie et de physique*, 3e série, t. LXIII, p. 422.

drines, qui viennent d'être mentionnées. Il en est ainsi de la wagnérite et de l'apatite, espèces minérales si bien caractérisées. On représente ordinairement leur composition par les formules :



$$PhO^5, 3MgO + MgFl \quad \text{et} \quad 3(PhO^5, 3CaO) + CaFl;$$

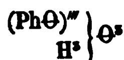
et on les envisage comme des composés doubles de phosphates et de fluorures, ou de chlorures. Si l'on adopte pour l'oxygène, le magnésium et le calcium des poids atomiques doubles des équivalents, les formules précédentes deviennent, dans la notation typique :



$$\left.\begin{matrix}(Ph\Theta)''' \\ 2Mg''\end{matrix}\right\} \Theta^3. \qquad \left.\begin{matrix}3(Ph\Theta)''' \\ 5Ca''\end{matrix}\right\} \Theta^9.$$
$$Fl \qquad\qquad Fl$$

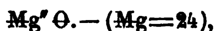
Phosphofluorhydrine magnésienne. (wagnérite.) — Triphosphofluorhydrine calcique. (apatite.)

Ici se place une remarque importante. L'acide phosphorique ordinaire



$$\left.\begin{matrix}(Ph\Theta)''' \\ H^3\end{matrix}\right\} \Theta^3$$

exige, pour se saturer, plus d'une molécule de magnésie



$$Mg''\Theta. - (Mg = 24),$$

car



$$Mg'' \text{ n'équivaut qu'à } H^2;$$

mais 2 molécules de magnésie, qui renferment 2 atomes de magnésium sont trop pour la saturation ; en effet,



$$2Mg'' \text{ équivaut à } H^4$$

et l'acide phosphorique ne renferme que H^3. Or la wagnérite renferme exactement 2 atomes de magné-

sium : elle serait donc sursaturée si la quatrième unité de combinaison du groupe



n'était saturée par le fluor. Le même raisonnement s'applique à l'apatite et au calcium qu'elle renferme. On voit que dans ces composés, dont la composition paraît si étrange, quand on l'envisage au point de vue dualistique, le fluor ou le chlore joue un rôle important et nécessaire. J'ajoute que la présence d'un tel élément monoatomique, dans ces composés, fournit un argument en faveur de la diatomicité du magnésium et du calcium. Si le magnésium était monoatomique, le fluor serait inutile, car



pourraient remplacer 3H, dans l'acide phosphorique ordinaire $PhH^3\Theta^4$. Mais ce métal ainsi que le calcium étant diatomiques, et par conséquent d'atomicité paire, la présence d'un élément monoatomique est nécessaire pour compléter l'atomicité impaire du phosphoryle $(Ph\Theta)'''$ (1).

(1) Mon ami M. Odling a appelé mon attention sur un sel décrit par M. Briegleb (*Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. XCVIII, p. 95) et représenté par la formule $3NaO, PhO^5 + NaFl + 24HO$, Sans chercher à nier que l'existence de ce sel affaiblit l'argument tiré de la constitution de la wagnérite, en faveur de la diatomicité du magnésium je ferai cependant observer :

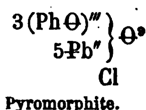
1° Que ce sel est très-instable, car l'eau bouillante le décompose en phosphate et en fluorure. On sait, au contraire, que la wagnérite et l'apatite offrent une grande stabilité, et que, lorsqu'elles renferment du chlore, l'eau bouillante n'en extrait jamais du chlorure de magnésium ou de calcium;

2° Qu'il est impossible d'obtenir le fluophosphate de potassium correspondant;

3° Que le sel en question renferme de l'eau de cristallisation et que, même sous ce rapport, il n'est pas comparable à la wagnérite.

Nous devons à M. Cannizzaro un autre argument en faveur de la

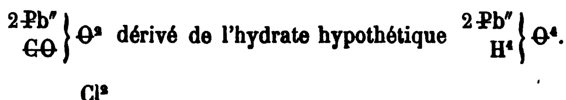
On peut étendre ce point de vue à d'autres composés. Il existe un chlorophosphate de plomb dont la constitution est exactement analogue à celle de l'apatite. C'est la *pyromorphite*:



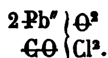
Pyromorphite.

minéral dans lequel le calcium et le fluor peuvent se substituer à une certaine quantité de plomb et de chlore. Le *mimétèse* offre une constitution analogue, à cela près qu'une certaine quantité d'acide phosphorique est remplacée par de l'acide arsénique.

La *cérasine* ou plomb corné constitue un chlorocarbonate de la forme



Je ferai remarquer d'ailleurs que cette formule peut s'écrire :



Et la même remarque s'applique aux formules de toutes les chlorhydrines organiques ou minérales. La notation que j'ai employée de préférence jusqu'ici (1) indique

diatomicité du calcium et du barium. Le voici : Il n'existe ni quadroxalate de calcium ni quadroxalate de barium, tandis qu'il existe un quadroxalate de potassium. En effet, un atome d'hydrogène peut être remplacé dans 2 molécules d'acide oxalique par un atome de potassium, mais non par un atome diatomique de calcium (Ca″ = 40). Celui-ci déplaçant 2 atomes d'hydrogène, le produit de la substitution ne peut être qu'un bioxalate ou un oxalate neutre.

(1) M. Weltzien a proposé cette notation en même temps que moi.

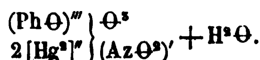
plus clairement que la formule précédente les rapports de ces chlorhydrines avec les hydrates correspondants.

Gerhardt a analysé un nitrophosphate mercureux qui renferme une molécule de phosphate mercureux, unie à 1 molécule de nitrate mercureux. Ce composé, représenté, en équivalents, par la formule



$$AzO^5, Hg^2O + PhO^5, 3Hg^2O + 2HO,$$

peut être envisagé comme une sorte de wagnérite dans laquelle le magnésium est remplacé par le mercurosum [$Hg^2 = 400$] et le fluor par la vapeur nitreuse



$$\left.\begin{matrix}(Ph\Theta)''' \\ 2[Hg^2]''\end{matrix}\right\}\begin{matrix}\Theta^3 \\ (Az\Theta^2)'\end{matrix} + H^2\Theta.$$

§ V.

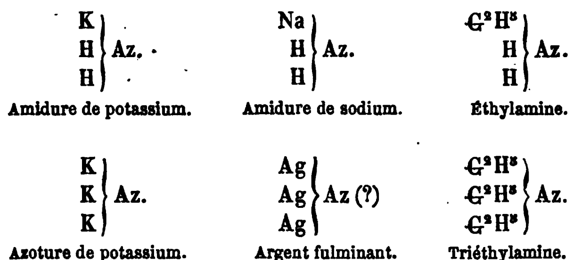
AZOTURES MINÉRAUX ET ORGANIQUES.

Il nous reste à poursuivre, en dernier lieu, les analogies qui peuvent exister entre les azotures de la chimie minérale et ceux de la chimie organique. Depuis que la découverte des ammoniaques composées a montré les relations évidentes qui existent entre les bases organiques et l'ammoniaque, et a créé pour ainsi dire le type ammoniaque, les chimistes ont cherché à rattacher à ce type les azotures métalliques. Nous rappellerons à cet égard les vues ingénieuses émises par M. Weltzien (1) et par M. H. Schiff (2).

(1) *Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. XCVII, p. 19.
(2) *Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. CXXIII, p. 1.

Les composés dans lesquels des métaux se sont substitués, en partie ou en totalité, à l'hydrogène de l'ammoniaque ont été nommés *amines métalliques* (1). Comme les métaux diffèrent entre eux par leur équivalence ou, en d'autres termes, comme leurs atomes possèdent une valeur de substitution différente, il est évident qu'ils ne peuvent pas se substituer de la même manière à l'hydrogène de l'ammoniaque. Les métaux monoatomiques potassium, sodium, argent peuvent se substituer à 1 atome d'hydrogène de l'ammoniaque: il en résulte des monanimes.

Ainsi les composés désignés sous le nom d'amidures de potassium et de sodium sont comparables à l'éthylamine; l'azoture de potassium et, peut-être, l'argent fulminant sont comparables à la triéthylamine.

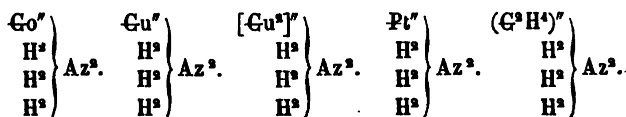


Les métaux diatomiques cuivre, cobalt, mercure etc., peuvent se substituer à 2 atomes d'hydrogène. Nous les avons comparés à l'éthylène et il existe un certain nombre d'amines métalliques qui sont comparables aux bases éthyléniques si bien étudiées par M. Hofmann.

On connaît des combinaisons ammoniacales du cobalt, du cuivre, du mercure, du platine dans lesquelles ces métaux sont substitués à 2 atomes d'hydrogène

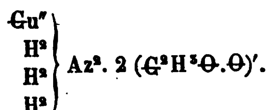
(1) Ou ammoniums métalliques, si l'on considère la substitution comme s'étant effectuée dans l'ammonium.

dans 2 molécules d'ammonium, comme l'éthylène est substitué à 2 atomes d'hydrogène dans 2 molécules d'ammonium.

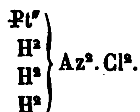


Cobaltosonium. Cupriconium. Cuprosonium. Platosonium. Éthylène-ammonium

Ainsi, pour prendre quelques exemples, l'acétate de cupriconium, (acétate de cuivre ammoniacal) qui cristallise en prismes rhomboïdaux obliques renferme :



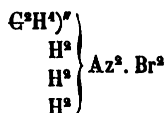
Le sel vert de Magnus (protochlorure de platine ammoniacal) est le dichlorure de platosonium.



Remarquons qu'il se forme par lafixation de 2 molécules d'ammoniaque sur 1 molécule de protochlorure de platine

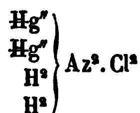


comme le bromure d'éthylène-ammonium

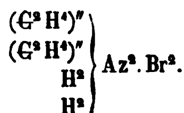


se forme par la fixation de 2 molécules d'ammoniaque sur 1 molécule de bromure d'éthylène $(C^2H^4)''Br^2$.

Le précipité blanc, qui se forme lorsqu'on traite par l'ammoniaque une solution aqueuse de sublimé corrosif et qu'on désigne sous le nom de chloramidure de mercure, est un dichlorure de dimercurammonium :

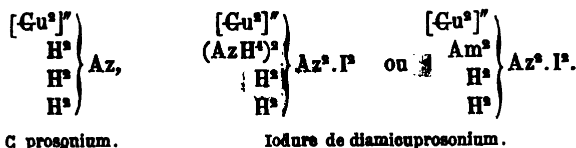


analogue au dibromure de diéthylène-ammonium,



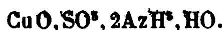
Tous ces composés ammonio-métalliques se forment par la fixation des éléments de l'ammoniaque sur des chlorures, bromures, etc., ou sur des sels métalliques. Mais il arrive souvent qu'un excès d'ammoniaque est fixé dans ces circonstances. Ainsi lorsqu'on fait agir l'ammoniaque sur l'iodure cuivreux $[Cu^2]'' I^2$, ce ne sont point 2 molécules d'ammoniaque Az^2H^6 qui sont fixées, comme dans le cas du protochlorure de platine par exemple, ce sont 4 molécules d'ammoniaque $4 AzH^3$. On obtient ainsi un composé très-bien défini cristallisé en gros prismes, et auquel les analyses de M. Rammelsberg assignent la composition $Cu^2I^2, 4AzH^3$. On peut envisager ce composé, et ses nombreux congénères, comme renfermant un ammonium dans la molécule duquel une certaine quantité d'hydrogène a été remplacée par une quantité équivalente du radical ammonium $AzH^4 = Am$. Dans cette hypothèse, énoncée d'abord par M. Hofmann, et adoptée par MM. Weltzien, Hugo Schiff et d'autres chimistes, l'iodure dont il s'agit apparaît comme le diiodure

d'un diamicuprosonium, c'est-à-dire du cuprosonium (page 207), dans lequel 2 atomes d'hydrogène ont été remplacés par $2AzH^4 = Am^2$:



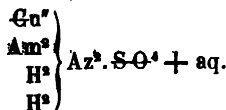
Cuprosonium. Iodure de diamicuprosonium.

Des remarques analogues s'appliquent aux autres combinaisons ammoniacales du cuivre, du cobalt, du platine. D'après l'analyse de Berzelius, la composition du sulfate de cuivre ammoniacal est exprimée, en équivalents, par la formule

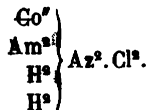


$$CuO,SO^3,2AzH^3,HO.$$

On peut envisager ce corps comme un sulfate de diamicupriconium

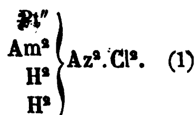


De même, Henri Rose a analysé une combinaison de chlorure de cobalt ammoniacal, qui constitue le chlorure de diamicobaltosonium.



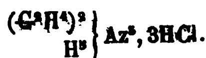
Le sel de Reiset, qui se forme lorsqu'on fait digérer le sel de Magnus, ou chlorure de platosonium, avec

un excès d'ammoniaque, peut être envisagé comme le dichlorure de diamiplatosonium.



Ces exemples, qu'on pourrait beaucoup multiplier, suffisent pour démontrer que la capacité de saturation des bases ammoniaco-métalliques n'est pas toujours en rapport avec la quantité d'azote qu'elles renferment. Ainsi l'ammonium du sel de Reiset renferme 4 atomes d'azote dont 2 dans Am^2, et se combine seulement avec 2 atomes de chlore.

Nous savons, par les recherches classiques de M. Hofmann, qu'il en est de même pour les polyamines ou polyammoniaques organiques. Ainsi, les triammoniaques éthyléniques ou triamines éthyléniques (2) peuvent former trois espèces de sels, qui sont les suivants pour la triamine diéthylénique, que nous choisirons comme exemple.







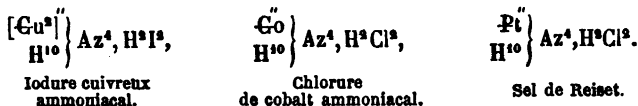
Le second de ces sels est une triamine diacide, le troisième une triamine monoacide. Conformément au

(1) Hofmann.
(2) Hofmann, *Comptes rendus*, t. LII, p. 947.

système de notation adopté plus haut, on pourrait formuler le sel diacide de la manière suivante :

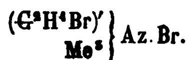


Inversement, rien n'empêche de considérer les combinaisons ammoniacales cuivreuses, cobalteuses, platineuses, dont il vient d'être question, comme des tétramines diacides, c'est-à-dire incomplétement saturées.

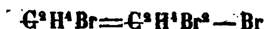


Je ne propose point ces formules comme préférables à celles qui ont été données précédemment ; mon but est seulement de montrer que nous connaisons en chimie minérale et en chimie organique des combinaisons formées par la fixation de l'ammoniaque sur un chlorure, un bromure, etc., et dont la capacité de saturation n'est pas en rapport avec les quantités d'ammoniaque fixées.

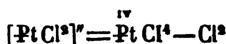
Mais voici d'autres analogies que nous rencontrons sans sortir du groupe de composés que nous considérons. M. Hofmann a prouvé que la triméthylamine Me^3Az peut se fixer sur le dibromure d'éthylène $C^2H^4Br^2$ pour former un bromure :



Dans ce corps nous voyons le groupe

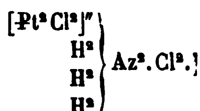


prendre la place de 1 atome d'hydrogène dans un ammonium composé. De même le groupe

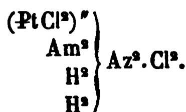


peut se substituer à 2 atomes d'hydrogène.

Lorsqu'on dirige un courant de chlore sur le sel vert de Magnus (chlorure de platosonium) il se convertit, en fixant 2 atomes de chlore, en chlorure de chloroplatammonium (Gerhardt).



Il existe de même un chlorure de diamichloroplatammonium,

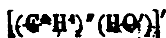


Il se forme par la fixation du chlore sur le chlorure de diamiplatosonium ou sel de Reiset (*page* 210).

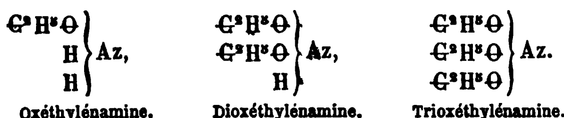
Toutes les formules que nous avons données précédemment et dans lesquelles entrent des métaux diatomiques sont doubles de celles que M. H. Schiff a adoptées dans son remarquable travail. Il nous semble, en effet, que ces métaux peuvent souder plusieurs molécules d'ammoniaque, comme le fait l'éthylène dans les ammoniaques éthyléniques.

Des groupes oxygénés minéraux et organiques peuvent se substituer à l'hydrogène de l'ammoniaque pour former des ammoniaques ou des amines composées. J'ai fait connaître l'existence de bases oxyéthyléniques que l'on peut envisager comme de l'ammoniaque, dans laquelle 1, 2 ou 3 atomes d'hydrogène, sont remplacés

par 1, 2 ou 3 groupes oxéthyliques C^2H^5O. Ce groupe joue le rôle d'un radical monoatomique; on peut l'envisager comme formé d'un groupe éthylène, uni au résidu $(HO)'$ (1).

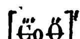


L'atomicité du groupe éthylène est abaissée d'un degré par l'adjonction du groupe monoatomique $(HO)'$ (2). Les formules suivantes expriment les relations des bases dont il s'agit avec l'ammoniaque.



Il existe des bases oxycobaltiques, oxymercuriques, oxyplatiniques.

On sait que les solutions ammoniacales des sels de cobaltosonium absorbent l'oxygène de l'air et se convertissent en bases ammoniacales correspondant à l'oxyde cobaltique. Ces bases ont été étudiées, dans ces dernières années, par M. Fremy et par MM. Gibbs et Genth. M. H. Schiff y admet, avec raison, l'existence d'un groupe $[CoO]'$. Il envisage ce groupe comme monoatomique et comme formé par la combinaison de l'oxygène diatomique avec le cobalt ($Co = 59$) triatomique dans les sels cobaltiques (cobalticum). Ici nous voyons l'atomicité du métal triatomique s'abaisser de 2 degrés par l'adjonction de l'oxygène qui sature 2 affinités.

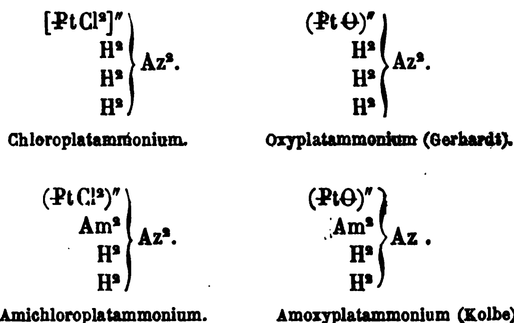


On sait qu'il existe des sels oxygénés qui corres-

(1) Le groupe $[C^2H^4.HO]'$ représente du glycol $C^2H^4.2HO$ moins $(HO)'$.

(2) Voir page 125.

pondent aux combinaisons du chloroplatammonium et de l'amichloroplatammonium. Elles se forment lorsqu'on fait bouillir les combinaisons chlorées avec un excès de nitrate d'argent (Gerhardt, Kolbe). Le chlore du radical chloroplatine est alors remplacé par de l'oxygène.



Dans ces bases, le groupe



fonctionne comme un radical diatomique formé par la combinaison de l'oxygène diatomique avec le platine tétratomique.

M. Millon a découvert, il y a quelques années, une base remarquable à laquelle il a donné le nom *d'oxyde ammonio-mercurique*. Ce corps se forme par l'action de l'ammoniaque sur l'oxyde de mercure. On représente ordinairement sa composition par la formule



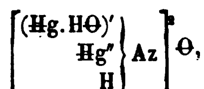
Anhydre, elle renferme



Dans notre notation, cette formule devient



La base elle-même peut être envisagée comme l'oxyde d'un ammonium :



dans lequel le mercure diatomique serait associé au groupe HΘ comme dans les oxyéthylammoniums, l'éthylène est associé au même groupe.

CONCLUSION.

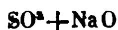
Je m'arrête, car j'ai rempli ma tâche. J'ai essayé de poursuivre dans les composés les plus divers, dans les réactions les plus variées cette alliance entre la chimie organique et la chimie minérale, que tout le monde a proclamée, que peu de personnes ont essayé, jusqu'ici, de nouer d'une manière solide. Dans les pages précédentes, j'ai signalé bien des analogies et j'ai cherché à les exprimer dans cette notation typique, si claire lorsqu'il s'agit de représenter les liens de parenté qui existent entre les corps. Je me suis appuyé sur quelques-unes des données fondamentales de ce qu'on nomme aujourd'hui la *nouvelle chimie*. Et peut-être a-t-on tort de la nommer ainsi. Car cette chimie est toujours celle de Lavoisier, et, si depuis 90 ans la science qu'il a créée a pris un développement magnifique, elle le doit non à une révolution, mais à un progrès continu : la chaîne de ce progrès ne s'est jamais brisée.

A la fin du siècle dernier, les faits concernant la composition des acides, des oxydes et des sels, composaient, en grande partie, le domaine de la chimie.

Les idées théoriques, relativement à la constitution des corps composés, en général, étaient fondées sur l'étude des réactions qui donnent naissance aux composés oxygénés, aux sels en particulier.

On peut les résumer ainsi : Toutes les combinaisons chimiques se forment par l'addition de deux éléments simples ou composés ; tous les corps composés offrent une constitution binaire. C'est ce qu'on nomme le dualisme.

Berzelius adopta cette doctrine et chercha à la fortifier en l'appuyant sur les faits relatifs à la décomposition électrolytique des sels. L'hypothèse électrochimique devint le support de l'hypothèse dualistique. Vous voyez bien, disait le maître, que les sels renferment les éléments de l'acide juxtaposés à ceux de l'oxyde et non confondus avec eux ; car lorsque nous soumettons à l'électrolyse un sel, tel que le sulfate de soude, l'acide sulfurique, ou l'élément électronégatif, se rend au pôle positif et la soude ou l'élément électropositif, se rend au pôle négatif. Ainsi les formules dualistiques du sulfate de soude



$$SO^3 + NaO$$

et des sels en général semblaient appuyées, non-seulement par les faits relatifs à la synthèse de ces composés et à leur mode de formation le plus ordinaire, mais encore par la décomposition que le courant électrique fait subir à quelques-uns d'entre eux. Nous savons aujourd'hui que l'argument est mauvais, et qu'il peut être tourné contre l'hypothèse qui a regné, pendant si longtemps, sur la constitution des sels. Nous savons que dans l'électrolyse du sulfate de soude, comme dans celle du sulfate de cuivre, ce n'est point l'oxyde, c'est le métal qui se porte au pôle négatif, et que l'alcali libre n'y apparaît qu'à la suite d'une action secondaire, savoir la décomposition de l'eau par le métal autour de l'électrode négative.

Mais on ne savait pas cela en 1834, et pourtant dès

cette époque ont été découverts les faits qui devaient ruiner l'hypothèse dualistique sur la constitution des corps composés : M. Dumas prouva que le chlore peut se fixer sur les corps organiques autrement que par addition, c'est-à-dire par substitution; que le chlore, élément électronégatif, peut y prendre la place de l'hydrogène, élément électropositif. Berzelius repoussa l'interprétation la plus naturelle de ces faits, et chercha à exprimer la composition des corps organiques chlorés par de formules dualistiques. Ainsi l'acide trichloracétique était envisagé comme une combinaison de chlorure de carbone et d'acide oxalique.



$$C^2Cl^3 + C^2O^3 + HO.$$

Acide trichloracétique.

Des formules analogues à la précédente, et souvent plus compliquées, étaient attribuées aux nombreux produits de substitution dont les travaux de Laurent et ceux de MM. Regnault et Malaguti avaient enrichi la science. Jamais Berzelius ne s'était montré si fécond en hypothèses, et les ressources de son puissant esprit se sont épuisées dans ce travail ingrat : en torturant les faits pour les adapter à sa théorie, il hâta la ruine de ses idées.

L'école française a réagi contre ces exagérations. M. Dumas, Laurent et, plus tard, Gerhardt ont soutenu contre l'auteur de la théorie électrochimique une lutte ardente et victorieuse. Les corps organiques sont formés par des groupes d'atomes unis entre eux par les liens de l'affinité et formant un tout : M. Dumas l'a dit le premier; Laurent et Gerhardt, adoptant et développant cette idée, en ont fait le fondement de leurs conceptions théoriques : elle est à la base du *système unitaire*.

Mais, comme il arrive toujours, dans cette réaction quelques-uns sont allés trop loin : En disant, il y a une dizaine d'années, que les corps simples ou composés ne pouvaient réagir les uns sur les autres qu'en échangeant leurs atomes, et en résumant la chimie par ce mot : tout est double décomposition, Gerhardt lui-même a exagéré.

Oui, tout est double décomposition dans un grand nombre des réactions, lorsque des molécules, que nous pouvons considérer comme saturées, entrent en conflit les unes avec les autres. Dans chacune d'elles, prise isolément, les affinités de tous les atomes sont satisfaites et les forces qui les unissent sont comme épuisées. Mais lorsqu'on les met en contact, cet état d'équilibre peut se rompre et des échanges d'atomes peuvent s'effectuer, en vertu de cette affinité élective dont Bergmann parlait il y a un siècle.

Mais tout n'est pas double décomposition, lorsqu'il s'agit de réactions entre corps qui ne sont pas arrivés à l'état de saturation. Une combinaison qui renferme un ou plusieurs éléments polyatomiques, dont les affinités ne sont point satisfaites, peut fixer de nouveaux éléments, en vertu de cette tendance que possèdent les atomes de manifester et d'exercer, dans leur plénitude, les forces chimiques qui résident en eux. Ici ce ne sont point des échanges d'atomes qui constituent la réaction, ce sont des additions d'atomes. De nouvelles affinités se sont reveillées et se sont satisfaites : l'édifice moléculaire a grandi.

De telles réactions font voir que la puissance de combinaison des atomes ne s'épuise pas d'un seul coup, mais qu'elle s'exerce par degrés. C'est cette puissance de combinaison qu'on nomme aujourd'hui atomicité. Elle est à la base des idées théoriques modernes. Que si nous voulons exprimer, en traits généraux, les rela-

tions qui existent entre les corps, dirons-nous encore, avec Gerhardt, que tous doivent être comparés à trois ou quatre substances choisies comme types et pouvant se modifier indéfiniment par voie de substitution? Non; nous pouvons remonter à un principe supérieur et nous dirons :

Que les quantités de matière qui entrent en action dans les phénomènes chimiques, et qu'on a nommées atomes, ne sont pas douées au même degré de la force qui préside aux combinaisons;

Que la diversité dans la manifestation de cette force, tantôt simple, tantôt multiple, donne lieu à différentes formes de combinaison;

Que, dans un composé donné, représentant une quelconque de ces formes, tous les atomes sont unis par une partie ou par la totalité des affinités qui résident en eux;

Enfin, que cette affinité s'exerce non-seulement entre les atomes hetérogènes, mais encore entre les atomes de même nature.

Dans la diversité des formes de combinaisons nous retrouvons l'idée typique; mais cette idée n'offre plus qu'une importance secondaire : elle est subordonnée à un principe plus général.

La théorie des types, née d'une étude attentive d'un grand nombre de métamorphoses, se bornait à comparer les corps entre eux, et les représentait comme dérivant les uns des autres par substitution. On va plus loin aujourd'hui, et, recherchant de quelle manière l'affinité rive les atomes les uns aux autres, dans un composé donné, on s'efforce de définir les rapports qui existent entre ces atomes. Mais qui ne voit aussi que cette théorie de l'atomicité que nous avons cherché à exposer n'est que l'expression rajeunie et développée de la loi des proportions multiples? Qui ne voit que

la chimie contemporaine, en considérant si attentivement le rôle de l'affinité dans les combinaisons et surtout dans ces additions moléculaires que Gerhardt avait négligées, a fait en quelque sorte un retour vers le passé? On peut donc dire que les idées qui tendent à prévaloir aujourd'hui, tiennent le milieu entre les théories anciennes et celles qui ont été développées par Laurent et par Gerhardt.

LEÇON

SUR LE THALLIUM,

PROFESSÉE LE 30 JANVIER

DEVANT LA SOCIÉTÉ CHIMIQUE DE PARIS,

Sous la présidence de M. Dumas,

PAR M. A. LAMY,

Professeur de physique à la Faculté des sciences de Lille.

LEÇON SUR LE THALLIUM.

SOMMAIRE DE LA LEÇON.

Découverte de la méthode d'analyse spectrale. — Historique de la découverte du thallium. — État naturel et extraction. — Propriétés physiques. — Propriétés chimiques. — Étude des composés du thallium. — Protoxyde. — Alcool thallique. — Caractères des sels de protoxyde. — Peroxyde de thallium. — Chlorures. — Composés ternaires. — Sels minéraux et sels organiques. — Conclusion. — Analogies avec les métaux alcalins. — Équivalent. — Classification.

Messieurs,

Dans le courant du mois d'avril 1860, deux professeurs de Heidelberg, MM. Bunsen et Kirchhoff, ont publié une nouvelle méthode d'analyse, dite *spectrale*, capable de faire découvrir dans les produits naturels des traces de métaux que l'analyse ordinaire était impuissante à signaler. Cette méthode est fondée, vous le savez, sur le fait capital suivant : les vapeurs incandescentes des composés métalliques introduits dans une flamme décèlent toujours, dans le spectre de cette flamme, la présence et la nature du métal par des raies transversales brillantes, plus ou moins nombreuses et visibles, caractérisées par leur position respective, leur netteté ou leur diffusion, leur nombre et leur coloration.

Préparée par les recherches antérieures de plusieurs savants, entre autres Brewster, Herschell, Talbot, Miller, Wheatstone, Masson, Foucault, Plücker et Swan, la nouvelle méthode n'a été réellement constituée et rendue pratique que par les beaux et savants travaux des deux illustres professeurs de Heidelberg. De plus, elle a eu, presque à sa naissance, cette immense bonne fortune de prouver toute la puissance du secours qu'elle apportait aux investigations de la science, en révélant l'existence de deux métaux nouveaux, le *cœsium* et le *rubidium*, révélation dont elle devait recevoir le plus grand retentissement en même temps que la plus éclatante consécration.

Une découverte de même nature, plus récente, celle du *thallium*, est venue confirmer pour la troisième fois, dans le court espace de deux années, la fécondité et la généralité de la méthode nouvelle.

C'est ce dernier métal qui va faire l'objet de notre leçon.

Permettez-moi d'abord, Messieurs, de vous présenter un historique sommaire de sa découverte.

Historique.

Au mois de mars 1861, un chimiste anglais, M. W. Crookes, annonçait dans le *Chemical news* qu'un dépôt sélénifère du Hartz, soumis à l'analyse spectrale, lui avait présenté une ligne verte caractéristique, et il concluait des expériences auxquelles il avait soumis le dépôt, que cette raie verte décelait l'existence d'un nouvel élément appartenant probablement au groupe du soufre.

Le 18 mai suivant, M. Crookes publiait une seconde note intitulée : *Nouvelles remarques sur le corps sup-*

posé un nouveau métalloïde. Dans cette note, l'auteur proposait pour l'élément nouveau le nom prévisionnel (provisional) de *thallium*, du mot grec θαλλος, ou du latin *thallus*, fréquemment employé pour exprimer la belle teinte verte d'une végétation jeune et vigoureuse. Il avait rencontré cet élément en grande abondance, disait-il, dans un échantillon de soufre de Lipari. Enfin il indiquait le procédé par lequel il pensait l'avoir isolé des corps étrangers auxquels il était associé. Ce procédé consiste à obtenir finalement une liqueur alcaline que l'on précipite par l'hydrogène sulfuré.

« Je suis porté à penser, dit M. Crookes en terminant sa note, que la poudre noire précipitée est le thallium lui-même, sans mélange d'aucun autre corps et réduit de l'oxyde par l'hydrogène sulfuré. Ceci, toutefois, n'est qu'une simple conjecture, parce que la quantité de précipité que j'ai obtenue est trop faible pour pouvoir établir ce point expérimentalement. »

Vous verrez tout à l'heure, Messieurs, par les propriétés du nouvel élément, que le précipité noir, obtenu à l'aide de l'hydrogène sulfuré, n'était pas du thallium.

Ces deux notes sont les seules publications qui aient été faites sur le thallium jusqu'au mois de mai 1862. Le 2 mai de cette année, j'ai annoncé à la Société impériale des sciences de Lille que j'avais aperçu la raie verte de M. Crookes dans un dépôt des chambres de plomb de l'usine de M. Kuhlmann, à Loos, où l'on fabrique l'acide sulfurique par la combustion des pyrites belges; et, à la séance suivante, c'est-à-dire le 16 *mai*, j'étais assez heureux pour présenter à la Société le nouvel élément, non pas sous la forme d'une poudre noire plus ou moins analogue au sélénium ou au tellure, mais à l'état

et avec toutes les propriétés caractéristiques d'un véritable métal. Permettez-moi d'ajouter encore, Messieurs, que les Mémoires, où j'ai fait connaître ces propriétés à l'Académie des sciences, ont été présentés le 23 juin et le 8 décembre 1862. Je croirais manquer à un devoir de reconnaissance, si je ne profitais de l'occasion solennelle qui m'est offerte ici pour remercier l'Académie de l'honneur qu'elle m'a fait en approuvant les conclusions du rapport favorable de la Commission chargée d'examiner mes travaux.

J'arrive à l'étude du nouveau métal.

Et d'abord où le trouve-t-on? et comment peut-on l'obtenir à l'état de pureté?

État naturel et extraction.

Le thallium est très-répandu dans l'écorce du globe, mais il y est disséminé en quantités si petites que l'on ne doit pas s'étonner que son existence soit restée ignorée jusqu'à ce jour. On le rencontre associé principalement avec le soufre, soit dans des soufres natifs, comme dans certains échantillons de Sicile et de Lipari, soit dans des sulfures métalliques, en particulier dans ces sulfures de fer que l'on nomme *pyrites*. Ainsi, les pyrites belges des provinces de Namur et de Liége, les pyrites françaises d'Alais dans le Gard, certaines pyrites d'Espagne et de la Bolivie en Amérique, renferment le nouveau métal dans une proportion qui peut être estimée, pour quelques-unes, à un cent millième.

Extraire directement le thallium de ces pyrites serait fort coûteux. Mais le prix élevé du soufre ayant conduit dans ces dernières années les fabricants d'acide sulfurique à le remplacer par le soufre des sulfures, on a brûlé des pyrites par centaines de mille kilo-

grammes, et du même coup on a produit de véritables minerais thallifères contenant jusqu'à un et demi pour cent de métal.

Brûlée dans des fours appropriés, la pyrite donne naissance, entre autres produits, à du gaz sulfureux, des acides sélénieux, arsénieux et de l'oxyde de thallium, qui sont entraînés jusque dans la première chambre de plomb avec des poussières ferrugineuses. Dans cette première chambre, surtout si elle n'a d'autre communication avec les suivantes que le conduit des gaz, se dépose et s'accumule l'oxyde, et par suite, le sulfate d'oxyde de thallium, avec des sulfates de plomb, de fer, et les autres corps étrangers provenant de la pyrite.

C'est de ces dépôts de la première chambre que j'ai extrait le thallium par deux procédés différents.

Que l'on fasse chauffer les dépôts, à peu près secs, avec leur volume environ d'eau régale jusqu'à la disparition presque complète d'acide, puis qu'on reprenne la masse par deux fois son poids d'eau bouillante, et l'on verra se former pendant le refroidissement de la liqueur d'abondants cristaux pailletés jaunes, lesquels, purifiés par plusieurs cristallisations successives, donnent ce magnifique composé que nous appelons *sesquichlorure de thallium.*

Ce chlorure jaune, soumis à l'action décomposante d'un courant électrique, de quatre ou cinq éléments Bunsen, par exemple, laisse apparaître au pôle négatif le thallium pur. Voilà l'expérience par laquelle nous avons, pour la première fois, isolé le nouveau métal.

Une autre méthode d'extraction plus simple et qui offre surtout l'avantage de pouvoir être appliquée en grand est la suivante :

Les boues ou dépôts des chambres de plomb, toujours fortement imprégnées d'acide sulfurique, sont

neutralisées par la litharge ou plus économiquement par la chaux, puis lessivées à deux ou trois reprises différentes par trois à quatre fois leur volume d'eau bouillante. On évapore jusqu'aux neuf dixièmes environ les eaux de lessivage réunies, et, dans le liquide clair résultant, on verse un excès d'acide chlorhydrique qui précipite le thallium sous la forme de protochlorure (1). Mais ce protochlorure n'est pas pur; il faut d'abord bien le laver à l'eau aiguisée d'acide chlorhydrique, pour enlever les sels solubles des métaux étrangers, puis le transformer en sulfate, et, dans la dissolution un peu acide de ce dernier, faire passer un courant d'hydrogène sulfuré pour séparer le plomb et le mercure à l'état de sulfures insolubles. Enfin, la liqueur filtrée est évaporée aux trois quarts et abandonnée au refroidissement pour cristalliser. Un second traitement, identique à celui que nous venons d'indiquer, et deux ou trois cristallisations successives donnent du sulfate de thallium pur en beaux cristaux prismatiques, comme l'échantillon que nous avons l'honneur de vous présenter.

Rien de plus simple que d'extraire le métal de ce sel. Plongeons dans la dissolution un peu acide des baguettes de zinc pur, et nous voyons presque aussitôt ces baguettes se recouvrir de lamelles cristallines brillantes : c'est le thallium. Il forme autour du zinc des gaines non adhérentes, faciles à enlever, qu'on lave à l'eau faiblement acidulée, puis à l'eau pure, que l'on éponge et enfin que l'on fond dans un tube traversé par un courant d'hydrogène ou dans un creuset avec un peu de cyanure de potassium.

Voilà le métal obtenu ; étudions ses caractères les plus importants.

(1) Voir la note A, à la fin de cette leçon.

Propriétés physiques.

Le thallium partage avec tous les autres métaux leurs propriétés essentielles; par ses caractères physiques, il se rapproche surtout du plomb. Un examen superficiel le ferait même prendre pour ce dernier. Il en a l'aspect, la mollesse, la malléabilité, le peu de tenacité, la pesanteur spécifique. Comme le plomb, il tache le papier et se laisse facilement rayer par l'ongle et couper au couteau. Mais une observation plus attentive constate de petites différences. D'abord le thallium, doué d'un très-vif éclat métallique dans une coupure fraîche, se ternit plus rapidement à l'air que le plomb; sa couleur est moins bleue et a une nuance qui rappelle l'aluminium. Les traces qu'il laisse sur le papier présentent des reflets jaunâtres. Il est en réalité plus mou, plus malléable que le plomb; on peut l'obtenir aisément sous la forme de lames d'une minceur extrême, de quelques millièmes seulement de millimètres d'épaisseur.

Ensuite la densité du nouveau métal est un peu plus forte que celle du plomb; elle est égale à 11 862, à la température de la glace fondante. Voici deux balles des deux métaux, exactement de même calibre; je les jette dans les plateaux d'une balance, et vous voyez la balance trébucher du côté de la balle terne, qui est celle de thallium.

Le thallium fond à 290°. Voilà du métal fondu dans un tube chauffé par l'intermédiaire d'acide sulfurique qui ne bout pas, et vous savez que l'acide sulfurique bout à 325°. Les lingots obtenus par fusion ont une texture cristalline, visible à leur surface quand on a soin de les mettre dans l'eau pour enlever la pellicule

d'oxyde qui les recouvre, et qui est attestée dans leur masse par le cri qu'ils font entendre quand on les plie. Le thallium ne se volatilise qu'au rouge blanc.

Enfin le thallium et ses composés sont diamagnétiques, c'est-à-dire repoussés par les pôles d'un fort aimant. Des expériences qui mettent cette propriété en évidence, on peut conclure que le thallium est mauvais conducteur de l'électricité et de la chaleur. Sous ce rapport encore, il se rapproche du plomb, et des essais de mesure directe que nous avons faits lui assignent même un coefficient de conductibilité très-peu différent (1). Vous avez dans le tableau ci-dessous le résumé comparatif des principaux caractères physiques des deux métaux.

Plomb.	Thallium.
Blanc bleuâtre.	Blanc bleuâtre.
Mou, malléable, peu tenace.	Mou, malléable, très-peu tenace.
Tache le papier en gris bleuâtre.	Tache le papier en gris jaunâtre.
Densité = 11,44.	Densité = 11,862.
Fusible à 335°.	Fusible à 290°.
Volatil au rouge blanc.	Volatil au rouge blanc.
Chaleur spécifique = 0,0314.	Chaleur spécifique = 0,033.
Mauvais conducteur de la chaleur et de l'électricité.	Mauvais conducteur de la chaleur et de l'électricité.
Diamagnétique.	Diamagnétique.

Mais la propriété physique par excellence du thallium, celle qui nous a permis d'arriver promptement à sa découverte, c'est la faculté que ce corps possède de donner à la flamme pâle du gaz une coloration verte d'une grande richesse, et dans le spectre de cette flamme, une raie verte unique, aussi isolée, aussi nettement tranchée que la double raie jaune du sodium

(1) Voir la note B, à la fin de cette leçon.

ou la raie rouge du lithium. On produit sous vos yeux le spectre de la lumière électrique qui jaillit entre deux morceaux de charbon, dont l'inférieur est creusé en coupelle, puis on introduit dans la coupelle un petit fragment de thallium, et vous voyez apparaître avec une grande intensité la raie verte en question. Afin de vous faire juger approximativement de sa position relativement à celle du sodium, nous ajoutons un peu de ce métal dans la flamme électrique, et vous distinguez très-facilement la position respective des raies brillantes caractéristiques des deux métaux.

La position exacte de la raie verte du thallium est figurée sur le tableau (1) qui représente une portion du spectre type donné par M. Kirchhoff dans les mémoires de l'Académie de Berlin pour 1861. Cette raie tombe entre les divisions 1442 et 1443. Comme elle ne coïncide avec aucune des raies visibles de Fraunhofer, on ne peut conclure à l'existence du thallium dans le soleil. Je dois cette détermination précise à l'extrême obligeance de MM. Bunsen et Kirchhoff eux-mêmes ; c'est vous dire qu'on peut y avoir toute confiance.

Dans l'appareil pour l'analyse spectrale, même à quatre prismes, le spectre du thallium se réduit toujours à la raie verte unique indivisible, dont nous venons de faire connaître la position. Dans la flamme plus chaude du gaz tonnant, nous n'avons vu encore que la même raie ; mais la haute température de l'étincelle électrique fait apparaître, comme vous avez pu le remarquer, un assez grand nombre de raies parmi lesquelles nous citerons comme les plus apparentes, deux dans le vert à la droite de la raie caractéristique, et une très-remarquable dans le bleu.

(1) Voyez *Ann. de physique et de chimie*, tomes LXVII et LXVIII, planches.

Propriétés chimiques.

Si l'on croyait pouvoir se faire une idée du thallium par l'ensemble des propriétés physiques que nous avons résumées dans le tableau ci-dessus, on se tromperait étrangement. L'examen de ses propriétés chimiques va nous montrer en effet que si, par quelques-unes d'entre elles, il se rapproche encore du plomb, par d'autres il s'en éloigne tout à fait, et vient se placer à côté des métaux alcalins.

Le thallium se ternit assez rapidement à l'air en se recouvrant d'une pellicule d'oxyde qui peut se foncer en couleur à la longue, ou passer à l'état de carbonate grisâtre. Chauffé vers 100° dans une soucoupe de porcelaine, au-dessus d'un bain d'eau bouillante, il brunit plus rapidement; mais la pellicule d'oxyde, dans ce cas, comme dans le précédent, est soluble dans l'eau et peut être enlevée par le seul fait de l'immersion du métal dans ce liquide.

Vous voyez en effet que le métal qui était noirâtre, est décapé presque immédiatement, et l'eau où je l'ai plongé est devenue alcaline, comme vous pouvez en juger par la coloration bleue que prend la dissolution de tournesol rougie que j'y verse.

Si l'air altère si rapidement la surface du thallium, il est naturel de penser que l'oxygène pur aura une action encore plus marquée. En effet, de l'oxygène sec arrivant sur du thallium fondu, s'unit à lui avec tant de chaleur qu'il y a développement de lumière. L'expérience réussit bien, si on a la précaution de faire arriver le gaz sur une douzaine de grammes de métal maintenu en fusion à la chaleur de la lampe à alcool, dans un ballon qu'on avait préalablement rempli d'azote.

Les vapeurs brunes qui apparaissent n'ont pas la même composition que l'oxyde précédent; elles contiennent trois fois plus d'oxygène.

Le chlore a également une grande affinité pour le thallium, et dans des circonstances analogues à celles où nous venons d'opérer, la combinaison peut s'effectuer aussi avec développement de lumière. Le composé formé est jaunâtre, plus ou moins blanc, selon la proportion du chlore absorbée.

Le brôme, l'iode, le soufre, le sélénium, s'unissent au thallium avec émission de chaleur, mais sans dégagement de lumière, en donnant naissance à des composés semblables aux composés correspondants du plomb.

Enfin les autres corps simples, les métaux, en particulier le plomb, l'antimoine, le zinc, l'étain, l'argent, le cuivre et le platine lui-même, forment avec le nouveau métal des alliages (1).

Le thallium ne décompose pas l'eau à 100°. A froid, il en sépare les éléments avec le secours d'un acide, en dégageant de l'hydrogène; mais, je dois le dire, la décomposition est très-lente, et pour dissoudre une mince feuille de métal avec l'acide sulfurique dilué en particulier, il nous faudrait quelques heures. En nous aidant de la chaleur, nous pouvons opérer la dissolution plus rapidement et sans aucun résidu d'ailleurs.

Le même acide sulfurique concentré, attaque le thallium vivement, comme vous le voyez, lorsque je verse cet acide sur une feuille du métal. Il en est de même de l'acide nitrique dont l'action est aussi énergique que prompte. Mais, chose singulière, l'acide chlorydrique, même bouillant, ne le dissout que très-difficilement.

(1) Voir la note C.

Composés du thallium.

Je ne vous entretiendrai que des plus importants des composés binaires ou ternaires que forment avec le thallium les corps que nous venons de passer en revue.

Protoxyde.

Des deux oxydes dont je vous ai montré la formation, le plus important est le *protoxyde*. On le prépare aisément en neutralisant par la baryte l'acide sulfurique du sulfate de thallium. Je vous ai déjà fait voir que le protoxyde était soluble dans l'eau et avait une réaction alcaline nettement prononcée. Son odeur et sa saveur sont analogues à celles de la potasse. Comme la potasse, il est soluble, mais à un degré bien moindre, dans l'alcool; comme elle, il absorbe l'acide carbonique de l'air pour former un carbonate offrant l'alcalinité et la solubilité des carbonates alcalins.

Le protoxyde de thallium cristallise aisément en longues aiguilles blanc-jaunâtre au sein de sa dissolution aqueuse et à l'abri du contact de l'air. A cet état, il est hydraté; mais il offre cette particularité curieuse, qu'il peut abandonner son eau d'hydratation avec la plus grande facilité et changer de couleur, soit sous l'influence d'une chaleur modérée, soit même à la température ordinaire dans le vide.

Voilà l'oxyde hydraté colorant en jaune les parois de ce ballon vide d'air. L'évaporation a été poussée rapidement jusqu'à ne laisser plus qu'une petite quantité de dissolution aqueuse, et le ballon a été fermé à la lampe pendant l'ébullition même. Je chauffe quelques points de la paroi jaune; ils deviennent presque

aussitôt d'une couleur rouge très-foncée, noirâtre; je ramène la dissolution sur les taches noires, elles repassent immédiatement au jaune. Je pourrais chauffer de nouveau pour faire passer au noir encore les mêmes parties, puis les ramener au jaune par leur contact avec le liquide, et reproduire en quelque sorte indéfiniment ces curieuses alternatives de transformation.

Évaporée lentement sous le récipient de la machine pneumatique, une dissolution de protoxyde cristallise, comme vous le voyez ici, en belles et longues aiguilles blanc-jaunâtre. Mais ces cristaux passeraient peu à peu au rouge foncé, si on essayait de les dessécher complétement à la température ordinaire.

Ajoutons enfin que le protoxyde de thallium déshydraté fond, à 300° environ, en un liquide brun qui se prend par le refroidissement en un enduit jaune, semblable à certaines litharges, extrêmement adhérent au verre ou à la porcelaine. En réalité, il attaque les vases où l'on opère, en s'unissant à la silice qu'ils contiennent.

Alcool thallique.

Cette grande facilité avec laquelle le protoxyde de thallium abandonne son eau d'hydratation peut nous expliquer la formation d'un composé très-curieux que nous ne saurions passer sous silence : nous voulons parler du liquide que nous avons nommé *alcool thallique*, à cause de l'analogie de composition que nous lui supposons avec l'alcool potassique. — Ce liquide, qui prend naissance quand on chauffe du protoxyde sec avec de l'alcool absolu, est une sorte d'huile un peu jaunâtre, d'une saveur caustique, très-lourde et très-réfringente. Sa densité est 3,5. — Voici un morceau de cristal ordinaire, dont la densité est 3,3, qui nage

à sa surface; c'est par conséquent le plus lourd de tous les liquides connus, le mercure excepté. Quant à son pouvoir réfringent, il est à peine inférieur à celui du sulfure de carbone.

L'alcool, ou plutôt la partie que l'on a nommée oxyde d'éthyle, peut être éliminée par l'eau, qui reprend le protoxyde anhydre pour le transformer en protoxyde hydraté. — Je verse dans ce ballon un peu d'alcool thallique, puis de l'eau, et peu à peu vous voyez la transformation s'accomplir. L'oxyde jaunâtre régénéré est soluble sans résidu, et sa dissolution fortement alcaline.

Le moyen le plus rapide de préparer cette huile pesante, c'est de faire arriver de l'oxygène chargé de vapeurs alcooliques dans un ballon qui contient des feuilles très-minces de thallium, en favorisant la combinaison par une douce chaleur (1).

Caractères des sels de protoxyde de thallium.

Puisque le protoxyde est une base assez puissante non-seulement pour s'emparer de l'acide carbonique de l'air, mais encore pour prendre la silice à la potasse et à la soude, vous devez conclure qu'il s'unira à tous les acides pour constituer des sels.

Mais, avant d'aller plus loin, je vous ferai connaître les propriétés caractéristiques et vraiment extraordinaires de ces sels.

Une dissolution de sulfate ou de carbonate de thallium reste limpide quand j'y verse de la potasse, de l'ammoniaque ou du carbonate de soude; elle donne un précipité jaunâtre insoluble avec le chlorure de platine.

(1) Voir la note D.

— D'après ces caractères, ne dirait-on pas que le sel examiné est un sel de potasse? — Mais voici d'autres réactions qui appartiennent aux sels de plomb. — En effet, dans la même dissolution de sulfate ou de carbonate de thallium, je verse de l'acide chlorhydrique ou un proto-chlorure, et immédiatement apparaît un précipité blanc, insoluble comme le chlorure de plomb, floconneux et se ramassant aisément par l'agitation, comme le chlorure d'argent. L'iodure de potassium détermine un précipité jaune d'iodure de thallium; le bromure de potassium, le chromate de potasse produisent des précipités blancs ou jaunes, semblables aux composés correspondants du plomb. Comme ce dernier, enfin, le nouveau métal est réduit de ses dissolutions par le zinc en lamelles cristallines brillantes.

Ce n'est pas tout. Voici des caractères non moins saillants, qui tendraient à faire ranger le thallium entre la première et la quatrième section, à côté du fer. — L'hydrogène sulfuré précipite en gris-noirâtre une solution neutre de sulfate; mais quelques gouttes d'acide sulfurique font immédiatement disparaître le précipité; vous concluez de cette expérience que l'hydrogène sulfuré sera sans action apparente sur les dissolutions acides des sels de protoxyde de thallium. Sur les dissolutions alcalines, il agit comme le sulfhydrate d'ammoniaque, en précipitant tout le thallium à l'état de sulfure noir, insoluble dans un excès de sulfhydrate ammoniacal.

N'avais-je pas raison de dire que les caractères des sels de thallium étaient vraiment extraordinaires?

Je reviens aux composés binaires.

Peroxyde.

En versant un alcali dans une dissolution de chlorure jaune, on donne naissance à un précipité brun, qui n'est autre chose que le peroxyde de thallium. La réaction est assez remarquable pour que je vous la fasse connaître. Elle peut se formuler ainsi :



$$2Tl^2Ch^3 + 3(KO.HO) = TlO^3.HO + 3TlCh + 3KCH + 2HO.$$

Ce peroxyde brun est insoluble dans l'eau et n'a aucune action sur les couleurs végétales.

Séché à 100°, il retient de l'eau qu'une chaleur plus forte lui fait perdre sans altérer sensiblement sa couleur. Au rouge vif, il fond en abandonnant de l'oxygène, et l'oxyde résultant traverse les creusets de porcelaine. Chauffé avec de l'acide sulfurique, il forme un composé salin, blanc, peu stable, lequel se décompose bientôt en dégageant de l'oxygène, et se transforme finalement en sulfate de protoxyde. Nous faisons l'expérience dans un tout petit ballon en verre de deux ou trois centimètres cubes de capacité, auquel a été soudé un tube pour recueillir le gaz. Admettez que l'on ait pesé à l'avance le peroxyde placé dans le petit ballon, après avoir jaugé le volume de tout l'appareil, puis que l'on mesure l'oxygène abandonné par ce peroxyde pour passer à l'état de protoxyde, et vous aurez une idée du procédé qui nous a paru le plus exact pour arriver à la composition de l'oxyde supérieur de thallium. Les résultats obtenus nous ont conduit à admettre dans ce composé trois proportions d'oxygène pour une de thallium, ou à le représenter par la formule TlO^3.

Le même peroxyde chauffé avec de l'acide chlorhydrique dégage du chlore. L'expérience se fait dans un petit appareil semblable au précédent, et le dégagement du gaz est accusé ici par la décoloration du sulfate d'indigo.

Le peroxyde de thallium peut se présenter sous un aspect tout différent, celui d'une poudre noire violacée, relativement très-dense. On l'obtient à ce dernier état en brûlant directement et complétement du thallium dans l'oxygène. Ce peroxyde se comporte du reste de la même manière que le précédent, sous l'influence de la chaleur et des acides.

Chlorures.

Je passe aux autres combinaisons binaires du thallium. — Avec le chlore, le thallium forme trois ou quatre composés, dont deux, le protochlorure et le sesquichlorure, sont parfaitement définis.

Le premier, le *protochlorure*, est blanc, très-stable, à peine soluble dans l'eau froide, nullement dans l'alcool, et se dissout dans l'eau bouillante dans la proportion de 2 pour 100 environ. Il se dépose de sa dissolution sous la forme de cristaux étoilés. Préparé par voie humide, ainsi que nous l'avons montré tout à l'heure, il se précipite en gros et lourds flocons comme le chlorure d'argent. Enfin, il fond sans se décomposer et sa densité est à peine inférieure au plus lourd des chlorures, le protochlorure de mercure.

Le *sesquichlorure* se présente sous la forme de belles lamelles hexagonales jaunes, deux fois plus solubles environ que le protochlorure. En se dissolvant dans l'eau pure, il éprouve une décomposition partielle,

d'où résultent la formation de protochlorure et la précipitation d'une petite quantité de peroxyde brun. On s'oppose à cette décomposition, en ajoutant dans la liqueur quelques gouttes d'acide chlorhydrique ou nitrique.

Le sesquichlorure se prépare en attaquant le thallium par le chlore ou par l'eau régale, puis chauffant suffisamment pour dégager l'excès du gaz, et dissolvant le chlorure fondu dans 25 fois son poids d'eau bouillante. Les cristaux qui se déposent par refroidissement ont une couleur jaune d'autant plus foncée qu'ils se sont produits plus lentement ou au sein de dissolutions moins acides.

En chauffant avec précaution dans un courant lent de chlore, soit le thallium, soit son protochlorure, on obtient des composés jaune-pâle ou blancs qui renferment plus d'une proportion et demie de chlore pour une de métal.

Si l'on soutient la chaleur de manière à maintenir bien fluide le chlorure produit, on trouve constamment à la balance que l'absorption du gaz correspond très-sensiblement à deux équivalents. On arrive à un résultat semblable, en déterminant la proportion de chlore qu'absorbe le métal traité par l'eau régale, avant de l'avoir fondu pour en dégager l'excès de chlore.

Enfin, nous sommes porté à admettre l'existence d'un quatrième chlorure, le *trichlorure*, composé cristallin blanc, qui prendrait naissance dans l'action de l'acide chlorhydrique sur le trioxyde, parce que cette action s'accomplit sans autre dégagement apparent qu'une notable quantité de chaleur. Mais nous devons faire observer que ces chlorures sont peu stables, car la chaleur, en en déterminant la fusion, en provoque presque aussitôt la décomposition.

Le protoiodure (1), le protobromure et le monosulfure de thallium, faciles à obtenir par double décomposition, ressemblent aux composés correspondants du plomb. Toutefois, le sulfure, nous l'avons montré, est soluble dans les acides dilués, de plus, il s'altère au contact de l'air, en passant à l'état de sulfate incolore et soluble. Il fond à une température voisine du rouge, et la masse refroidie, très-dense, offre une texture cristalline à larges facettes.

Dans la plupart des composés binaires du thallium, que nous venons de passer en revue, nous avons pu remarquer une grande aptitude à la cristallisation. Cette aptitude est tout aussi prononcée dans les composés ternaires, les sels proprement dits, que le protoxyde de thallium forme avec les acides sulfurique, nitrique, carbonique et phosphorique.

Sels.

Tous ces sels sont solubles et cristallisables comme les sels analogues de potasse ou de soude (2).

Le *sulfate* s'obtient en beaux prismes qui ressemblent, à s'y méprendre, à des prismes rhomboïdaux obliques, mais qu'une observation attentive et surtout la mesure des angles, comme l'a reconnu M. Pasteur, rapportent au système du prisme rhomboïdal droit; en outre l'angle des pans est très-voisin de l'angle des faces correspondantes du sulfate de potasse. Comme celui-ci, le sulfate de thallium cristallise sans eau de combinaison.

(1) Le protoiodure, quoique plus insoluble que le protochlorure, peut cristalliser dans l'eau; mais les cristaux, au lieu d'être jaunes, ont une couleur orange.

(2) Je ne veux pas dire, bien entendu, que le *degré* de solubilité des sels que je compare est le même.

Comme lui encore, il décrépite quand on le chauffe, fond à une température voisine du rouge, sans se décomposer visiblement, et se prend par le refroidissement en une masse vitreuse transparente.

La solubilité du sulfate est représentée par les nombres suivants : cent grammes d'eau à 101°,2 dissolvent 19gr,15 de sulfate sec et anhydre; 11gr,5 à 60°, et 4gr,8 à 18°. La dissolution est neutre aux papiers réactifs.

Le *nitrate de thallium* est le plus soluble des sels que nous avons étudiés. Il est même plus soluble à chaud que le nitrate de potasse : à la température de 18°, 100 parties d'eau dissolvent 9,75 de sel; à 58°, elles en dissolvent 43,7, et 580 parties à 107°. Comme on le voit, la courbe de solubilité augmente très-rapidement avec la température.

Je vous ferai remarquer que le sel cristallisé et desséché sous le récipient de la machine pneumatique, à la température ordinaire, abandonne son eau de cristallisation tout aussi complétement que dans une étuve à 100°. La formule du nitrate peut donc être représentée par TlO,AzO^5.

Le nitrate est d'ailleurs insoluble dans l'alcool absolu. Dans l'eau pure, il cristallise le plus ordinairement en faisceaux d'aiguilles octaédriques d'un beau blanc mat, et peut fondre en une masse vitreuse tout à fait transparente.

Le *carbonate* est un sel caractéristique. Les cristaux ont la forme de longues aiguilles aplaties, très-friables, un peu colorées en gris jaunâtre. Comme les précédents, il ne contient pas d'eau à 100°, est fusible, et sa courbe de solubilité est presque identique à celle du sulfate.

Citons encore le phosphate, peu soluble dans l'eau pure, mais très-soluble dans des liqueurs acides; et, pour compléter l'analogie avec les sels de potasse, l'alun de thallium, qui cristallise en beaux octaèdres

brillants, dont l'angle est rigoureusement égal à l'angle de l'octaèdre régulier de l'alun de potasse (1).

Enfin, Messieurs, les principaux sels organiques, qui ont été étudiés par M. Frédéric Kuhlmann fils, semblent se rapprocher par leurs propriétés essentielles des sels alcalins correspondants. La plupart sont solubles, mais généralement moins aptes à cristalliser que les sels minéraux. M. de la Provostaye, qui les a examinés, a cru pouvoir conclure, non sans quelques restrictions, que le paratartrate et le bitartrate de thallium sont isomorphes avec les sels analogues de potasse. Il ne serait pas impossible que des mesures plus précises vinssent signaler des différences et indiquer, comme pour le sulfate de potasse, une sorte de demi-isomorphisme.

Conclusion.

De l'étude sommaire que nous venons de faire, il résulte, Messieurs, que le thallium est bien un véritable métal possédant au plus haut degré toutes les propriétés caractéristiques de ces sortes de corps; mais de plus, que c'est un métal qui, au point de vue de la classification généralement adoptée, offre une réunion de propriétés tellement contradictoires qu'elles autorisent parfaitement à l'appeler, avec M. Dumas, le métal paradoxal.

Quelle place donc lui donner dans la classification?

L'ensemble de ses propriétés les plus essentielles doit le faire ranger sans nul doute dans le groupe des métaux alcalins. Son équivalent chimique, que nous avons fixé à 204, celui de l'hydrogène étant pris pour unité, offre même cette particularité que, multiplié par

(1) Voir note E.

sa chaleur spécifique 0,033, il donne pour produit un nombre double des produits correspondants des autres métaux; de façon que si l'on adopte la loi de Dulong, il faut dédoubler l'équivalent du thallium et écrire la formule du protoxyde Tl^2O, comme on doit dédoubler l'équivalent du potassium, et représenter son protoxyde par la formule K^2O. Nous pouvons ajouter que le thallium ne forme ni sous-nitrate, ni sous-acétate comme le plomb, mais que son acétate distillé avec l'acide arsénieux donne du cacodyle comme l'acétate de potasse.

Mais en donnant au thallium une place dans la 1re section, peut-on méconnaître ses nombreuses analogies avec le plomb; et ne sera-t-on pas conduit à rapprocher du même coup le plomb des métaux alcalins? — Il ne m'appartient pas de résoudre cette question; mais la classification actuelle des métaux étant tout artificielle, comme vous le savez, il n'y aurait rien d'étonnant à ce que de nouveaux corps, des propriétés nouvelles, ne vinssent obliger à la modifier.

Vous le voyez, messieurs, le cercle de nos connaissances, comme l'a dit M. Dumas, à qui j'emprunte ces réflexions pour terminer, le cercle de nos connaissances ne s'étend pas seulement par la découverte de corps nouveaux, en raison des faits dont ils enrichissent la science pratique, mais surtout en raison des vues que leur étude révèle, des lois qu'elle fait pressentir et de cet aspect plus libre et plus général sous lequel elle nous apprend à envisager les propriétés des êtres, leurs analogies, leurs différences, leur classification et leur nature.

NOTES.

Les faits contenus dans les notes suivantes ont été obtenus postérieurement à notre leçon du 30 janvier 1862, c'est-à-dire dans le courant de l'année 1863.

Note A, page 8.

En recherchant les causes de la faiblesse du rendement que donnait le procédé que je viens d'indiquer, j'ai reconnu qu'une partie du thallium existait, dans les boues des chambres, à l'état de composés peu solubles, tels que chlorures. Dès lors, j'ai modifié la méthode d'extraction de la manière suivante :

On calcine les boues, fortement imprégnées d'acide sulfurique, dans des fours appropriés pour condenser l'acide qui se dégage. On transforme ainsi les composés insolubles en sulfate soluble, et l'on évite en même temps l'emploi de la chaux qui donne toujours des masses trop volumineuses et difficiles à lessiver.

Note B, page 10.

Voici quelques observations relatives à la conductibilité électrique du thallium faites à Londres sur deux

échantillons de ce métal que j'avais mis à la disposition de MM. Mathiessen et Carl Vogt.

La conductibilité du thallium pour l'électricité peut être représentée par 9,42, à la température zéro degré, celle de l'argent étant 100; et la différence de conductibilité à 0° et à 100° est égale à 31,7 pour 100.

Le premier de ces résultats est peu différent de celui que donne le plomb, dont la conductibilité électrique est 8,5; mais le second sépare complétement le thallium des métaux proprement dits, tels que le plomb, le zinc, l'étain, le cadmium, dont la différence de conductibilité à 0° et à 100° est égale à 29,3.

Enfin, en alliant le thallium à l'un des corps précédents, on observe une diminution de conductibilité qui conduit à rapprocher le nouveau métal des métaux terreux.

NOTE C, PAGE 13.

Une étude préliminaire des alliages de thallium ne nous a rien offert de particulièrement remarquable.

L'alliage de 10 parties de bismuth, 4 d'étain et 6 de thallium, correspondant à l'alliage fusible de Darcet, ne fond pas, comme ce dernier, au-dessous de 100°.

L'alliage de 4 parties de thallium et 1 d'antimoine est moins malléable, plus sonore, un peu plus dur, mais plus altérable à l'air que l'alliage des caractères d'imprimerie auquel il correspond.

Dans le bronze de thallium (4 parties de cuivre et 1 partie de thallium), l'affinité paraît faible entre les deux métaux; car, pendant la fusion de l'alliage, il y a toujours un dégagement de vapeurs violacées d'oxyde de thallium.

Enfin, en alliant l'aluminium, métal facilement dis-

sous par l'acide chlorhydrique, avec un quart ou un tiers de son poids de thallium, métal difficilement attaqué par le même acide, on n'obtient pas un composé qui résiste sensiblement mieux que l'aluminium.

Note D, page 16.

Voici le procédé que nous regardons aujourd'hui comme le plus facile pour produire en grande quantité l'alcool thallique.

Sous le récipient d'une machine pneumatique, dans un large cristallisoir, on met un grand excès d'alcool absolu, et, au-dessus de ce liquide, des feuilles très-minces de thallium soutenues par une toile métallique. Le vide est fait dans le récipient, et finalement celui-ci mis en communication avec un sac plein d'oxygène par l'intermédiaire de tubes desséchants.

Sous l'influence d'une température de 15° à 25°, le thallium s'oxyde rapidement et se transforme en alcool thallique, qui tombe au fond du cristallisoir. De cette façon, sans toucher à l'appareil, on peut se procurer aisément, en quelques jours, plusieurs centaines de grammes de l'huile pesante.

L'alcool thallique ne peut bouillir sans se décomposer en grande partie. Il se trouble d'abord, puis se congèle vers trois degrés au-dessous de zéro.

Son indice de réfraction, mesuré à la température de 21° avec un goniomètre ordinaire de Babinet, et en employant une lumière monochromatique jaune, a été trouvé égal à 1,678, tandis que j'ai obtenu pour l'indice du sulfure de carbone pur, dans les mêmes circonstances, le nombre 1,629.

Mais, quoique le premier nombre dépasse notablement le second, je dois faire remarquer que, néan-

moins, la dispersion du sulfure de carbone est plus grande que celle de l'alcool thallique.

NOTE E, PAGE 23.

Les composés du thallium doivent être considérés comme des poisons énergiques. Nous en avions ressenti nous-même et signalé les effets dès 1862, à la suite de nos recherches sur le nouveau métal. Dans le courant de l'année 1863, nous avons confirmé nos premières indications par des expériences faites sur des poules, des canards et des chiens aussi bien que sur des plantes. Voyez *Comptes rendus de l'Académie des sciences*, 24 août 1863, et *Revue des sociétés savantes*, septembre 1863.

LEÇON

SUR LE

RUBIDIUM ET LE COESIUM,

PROFESSÉE LE 20 FÉVRIER 1863
DEVANT LA SOCIÉTÉ CHIMIQUE

PAR M. LOUIS GRANDEAU,
Vice-secrétaire de la Société.

LE RUBIDIUM ET LE COESIUM.

I

Historique de la découverte des deux nouveaux métaux. — Méthode d'extraction. — Diverses sources de rubidium et de cœsium : 1° Minéraux; 2° Eaux minérales; 3° Sels gemmes; 4° Salpêtre; 5° Végétaux.

MESSIEURS,

L'an dernier, M. Jamin vous a initiés à la connaissance de l'analyse spectrale. Il vous a décrit, en les accompagnant d'expériences, les méthodes d'investigation imaginées par MM. Kirchhoff et Bunsen. Vous avez pu vous convaincre de l'importance de cette découverte qui marquera parmi les plus brillantes de notre temps.

Vous savez déjà que l'analyse spectrale a décélé l'existence de trois nouveaux corps simples remarquables à la fois par leurs propriétés, par la place que ces dernières leur assignent dans la série des métaux connus et par leur grande dissémination dans la nature que rien jusqu'ici n'avait fait soupçonner. Sans l'analyse spectrale, ces corps auraient longtemps encore et peut-être toujours échappé aux investigations des chimistes : on peut du moins l'affirmer pour les deux premiers, par ordre de date de leur découverte, pour le cœsium et le rubidium. M. Lamy vous a présenté,

il y a trois semaines, l'histoire du thallium; il vous a montré les propriétés si curieuses de ce nouveau corps.

La société chimique a bien voulu me confier le soin de compléter devant vous l'historique des découvertes dues à l'analyse spectrale. J'ai accepté, non sans quelque hésitation, l'honneur qui m'était offert; votre indulgence et l'intérêt qui s'attache à ce sujet rendront plus facile pour moi, je l'espère, l'accomplissement d'une tâche qui m'effrayerait en toute autre circonstance.

Le premier mémoire de MM. Kirchhoff et Bunsen, rédigé en avril 1860, a paru dans les annales de Poggendorff, au mois de juin de la même année (1). Dans ce travail les savants professeurs de Heidelberg font connaître la méthode imaginée par eux pour reconnaître, à l'aide de l'analyse prismatique, la présence dans une flamme de traces de sodium, de potassium, de lithium, de calcium, de baryum et de strontium. Pendant l'impression de ce mémoire, le 10 mai, dans une lettre adressée à M. Du Bois-Reymond, M. Bunsen annonçait à l'académie de Berlin l'existence d'un nouveau corps simple appartenant au groupe des métaux alcalins et découvert par lui dans l'eau minérale de Kreutznach, dans les eaux mères des salines de Dürckheim et dans la source d'Ungemach, à Baden.

Le 28 février 1861, l'académie de Berlin recevait de M. Bunsen une nouvelle communication relative à ce métal auquel il proposait de donner le nom de *cœsium* et dont il indiquait provisoirement l'équivalent et les principales propriétés. Cette note contenait en outre l'annonce de la découverte d'un cinquième métal alcalin, trouvé dans les résidus de l'épidolithe de Saxe.

(1) Voir la traduction de ce Mémoire, dans les *Annales de physique et de chimie*, 3e série, t. LXII.

Deux mois plus tard, le 10 mai 1861, j'avais l'honneur de lire à la Société chimique une lettre dans laquelle M. Bunsen m'apprenait qu'il venait d'isoler les deux métaux; que le second, qu'il nommait *rubidium*, avait pour équivalent 85,35 et se rapprochait, comme le cœsium, par toutes ses propriétés chimiques, du potassium. J'extrais de cette lettre les quelques lignes suivantes qui vous donneront une idée de la confiance, si bien justifiée depuis, que les auteurs avaient dans leur nouvelle méthode d'analyse.

« Les deux métaux se rencontrent en très-petites « quantités dans la nature. De quatre-vingt mille kilo- « grammes d'eau minérale de Dürckheim nous avons « retiré douze grammes seulement de chlorure de « cœsium. A l'aide de l'analyse spectrale, nous avons « pu, dans un mélange de chlorure de potassium, de « sodium, de lithium et de calcium contenant tout au « plus quatre milligrammes de chlorures de cœsium « et de rubidium, non-seulement affirmer l'identité « des deux nouveaux corps, mais encore arrêter une « méthode de séparation de ces éléments et cela avec « une certitude telle que nous n'avons pas hésité un « instant à faire mettre en traitement cette masse con- « sidérable d'eau dans une usine (1)....

Quelques jours plus tard, sur l'aimable invitation de MM. Bunsen et Kirchhoff, je me rendais à Heidelberg et j'assistais dans leur laboratoire aux magnifiques expériences que M. Jamin a mises en partie sous vos yeux, l'an dernier.

Avant d'aller plus loin, je rappellerai le degré de sensibilité de la méthode. L'observation des raies du

(1) Lettre du 21 avril 1863.

spectre permet de constater très-nettement la présence des quantités suivantes des divers métaux alcalins et alcalino-terreux :

Métal.	Sel employé.	Poids du sel appréciable à l'œil.
		milligr.
Sodium. . . .	Chlorate de soude.	0,0000003
Lithium. . . .	— de lithine.	0,000009
Calcium. . . .	Chlorure de calcium.	0,00001
Cœsium. . . .	— de cœsium.	0,00005
Strontium. . .	— de strontium.	0,00006
Rubidium. . .	— de rubidium.	0,0002
Potassium. . .	— de potassium.	0,001
Baryum. . . .	Chlorate de baryte.	0,001

C'est, comme je viens de le dire, en examinant des résidus de lépidolithe dont on avait extrait la lithine et des sels résultant de l'évaporation de l'eau minérale de Dürckheim, que MM. Kirchhoff et Bunsen ont été mis sur la trace de ces nouveaux métaux.

MM. Bunsen et Kirchhoff ont signalé ensuite la présence des nouveaux corps dans les matières suivantes :

a. Lépidolithe de Rosena ;
b. Eaux mères des sources salées de Dürckheim ;
c. Eaux mères de Kissingen, de Kreutznach ;
d. Source d'Ungemach ;
e. Eaux de Kochbrunnen à Wiesbaden et source de Soden près Francfort.

Il est important de faire remarquer que toutes les matières dans lesquelles MM. Kirchhoff et Bunsen ont reconnu l'existence des nouveaux métaux, contiennent de la lithine. J'aurai occasion de montrer plus loin que l'existence, dans une substance alcaline, du rubidium et du cœsium n'est pas liée nécessairement à la

présence du lithium, comme on pourrait le penser d'après ce qui précède.

M. Redtenbacher, de Vienne, a signalé la présence du rubidium, du cœsium et du lithium, dans l'eau de Hall (Autriche) et dans les eaux mères des sources salées d'Ebensee (1).

De son côté, M. le professeur Schrötter (2) a découvert les nouveaux alcalis dans les eaux mères des salines d'Aussée et dans le mica lithifère de Zinnwald.

En résumé, jusqu'ici on n'a rencontré le rubidium et le cœsium que dans des matières minérales contenant de la lithine en quantités souvent considérables. Les cinq métaux alcalins : lithium, sodium, potassium, rubidium et cœsium, s'accompagnent généralement dans le sein de la terre et dans les eaux minérales. J'ai reconnu, comme on le verra plus loin, que certains végétaux jouissent de la propriété de s'assimiler deux ou trois de ces métaux seulement, tandis qu'ils laissent les autres dans le sol.

Procédé d'extraction des nouveaux métaux.

Le procédé d'extraction du cœsium et du rubidium est fondé sur le peu de solubilité de leurs chloroplatinates, comparativement avec le sel correspondant du potassium. J'ai inscrit au tableau la solubilité des chloroplatinates de ces trois métaux :

100 grammes d'eau, aux températures indiquées

(1) *Sitzungsberichte der kais. Academie der Wissenschaften*, t. XLIV, 2e cahier, 1801.

(2) Même recueil, même cahier.

ci-contre dissolvent les quantités suivantes des divers sels :

Température.	Sel de potassium.	Sel de rubidium.	Sel de cæsium.
0° centigrades.	0,74	0,184	0,024
10°	0,90	0,154	0,050
20°	1,12	0,141	0,079
30°	1,41	0,145	0,110
40°	1,76	0,166	0,142
50°	2,17	0,203	0,177
60°	2,64	0,258	0,213
70°	3,19	0,329	0,251
80°	3,79	0,417	0,291
90°	4,45	0,521	0,332
100°.	5,18	0,634	0,377

Dans deux matras que voici, j'ai mis des poids égaux de chloroplatinate de potassium et de chloroplatinate de rubidium pur (10 grammes). Je verse dans chacun d'eux 100 centimètres cubes environ d'eau distillée et je porte les liquides des deux matras à l'ébullition. Comme vous pouvez le voir, le chloroplatinate de potassium s'est dissous entièrement tandis que le chloroplatinate de rubidium a cédé à l'eau quelques décigrammes à peine et le liquide est demeuré presque incolore. Cette expérience me paraît propre à montrer dans un cours la principale différence chimique qui sépare le potassium du rubidium.

Voyons maintenant comment on peut utiliser cette grande différence de solubilité des chlorures doubles, pour effectuer la séparation de deux métaux.

Je suppose qu'on ait à extraire du chlorure de rubidium, des résidus de lépidolithe, analogues à ceux que M. le docteur Struve a remis à M. Bunsen, et qui contiennent 20 pour 100 environ du chlorure du nouveau métal. J'emprunte à la traduction que j'ai ré-

cemment publiée, d'une note de M. Bunsen (1), la description du procédé suivi par lui pour séparer et doser le nouveau métal. J'indiquerai plus loin les modifications auxquelles j'ai dû avoir recours pour le traitement d'autres matières, moins riches que celle-ci en chlorure de rubidium. Ces résidus, dont voici un échantillon, présentent la composition suivante :

Chlorure de sodium. . .	35,77
— de potassium. .	33,37
— de rubidium. .	19,75
— de lithium. . .	0,19
— de cœsium. . .	traces.
— de strontium. .	traces.
Eau.	10,92
	100,00

Le meilleur mode d'extraction du chlorure de rubidium est le suivant : on dissout 1 kilogramme du mélange des sels dans $2^{kil},5$ d'eau et l'on précipite à froid la liqueur par une dissolution de 30 grammes environ de platine dans l'eau régale. Dès que le précipité jaune s'est convenablement rassemblé, on décante la liqueur surnageante dans un grand vase et l'on met le précipité dans une grande capsule ; on le fait bouillir vingt-cinq fois de suite, chaque fois avec une très-petite quantité d'eau. On emploie en tout, pour ce traitement, $1^{kil},500$ d'eau ; on fait de préférence les lavages dans une grande capsule de platine, et l'on verse chaque fois l'eau de lavage encore bouillante dans la dissolution primitive dont on a séparé le chloroplatinate par décantation. Il en résulte un nouveau précipité qui se sépare de la liqueur, dont le poids

(1) Thèse de doctorat soutenue à la Faculté des sciences de Paris (*Annales de chimie*, 3e série, t. LXVII).

total s'élève maintenant à 4 kilogrammes environ. On évapore le liquide, séparé par décantation du nouveau précipité, de manière à le réduire à peu près au volume primitif. Le platine provenant de la réduction par l'hydrogène du chloroplatinate convenablement lavé, redissous dans l'eau régale, puis ajouté à la liqueur, fournit un nouveau précipité qui est, relativement à la dissolution, dans les mêmes proportions qu'au commencement de l'expérience. Le précipité et le liquide peuvent alors être traités de nouveau comme les premiers.

Après avoir répété sept ou huit fois cette opération, on a extrait la plus grande partie du chlorure de rubidium contenu dans 1 kilogramme de matière. Chacun des sept ou huit précipités ainsi obtenus est desséché au bain-marie dans la capsule qui a servi à faire les lavages, puis introduit dans un tube de verre et réduit par l'hydrogène à une température n'atteignant pas le rouge, c'est-à-dire inférieure à la température à laquelle fond le chlorure de rubidium. On sépare facilement par l'eau chaude le chlorure de rubidium du platine métallique qu'on redissout dans l'eau régale et qui sert à opérer une nouvelle précipitation. On obtient par cette méthode, avec 30 grammes de platine qu'on retrouve presque en totalité (1), plus de 125 grammes de chlorure de rubidium mélangé à 3 ou 4 pour 100 seulement de chlorure de potassium et contenant un peu de chlorure de cœsium. Pour enlever ces impuretés, on dissout séparément environ 36 grammes des chlorures et 30 grammes de chlorure de platine dans 1 litre d'eau et l'on mélange les deux

(1) Lorsque le traitement est terminé, on acidule la liqueur avec de l'acide chlorhydrique et l'on extrait le platine qu'elle renferme en y plongeant une lame de zinc.

solutions bouillantes. Lorsque, par le refroidissement, la liqueur est descendue à 40° centigrades environ, il se dépose un précipité jaune, dense et sablonneux, qu'on peut laver aisément par décantation avec de l'eau à 40 ou 50°. On réduit ensuite par l'hydrogène le chloroplatinate convenablement lavé, et, pour enlever complétement le chlorure de potassium, on répète ce traitement jusqu'à ce que le précipité introduit dans la flamme du spectroscope ne donne plus trace de la raie rouge du potassium.

A ce moment, le sel ne contient plus comme impureté qu'un peu de chlorure de cœsium, dont le spectre, masqué d'abord par celui du potassium, n'apparaît que lorsque tout le chlorure de potassium a été enlevé.

J'indiquerai plus loin comment on sépare le rubidium du cœsium.

J'exposerai dans l'ordre suivant les recherches que j'ai faites sur la présence du rubidium et du cœsium dans un certain nombre de produits de la nature et de l'industrie.

I. Minéraux.
II. Eaux minérales.
III. Sels gemmes et produits des salines.
IV. Salpêtres et produits qui s'y rattachent.
V. Végétaux.
VI. Sels de rubidium.

En 1857, M. Troost a publié un Mémoire important sur le lithium et sur les principaux sels de lithine. Il s'était procuré à l'Exposition universelle de 1855 une quantité assez considérable de divers minerais de lithine, pétalite, triphylline, et notamment de lépidolithe de Prague. Il avait eu le soin, dans le cours de

son travail, de réunir tous les résidus provenant du traitement de ces minéraux, afin d'en retirer plus tard la lithine qu'ils pouvaient contenir encore. La découverte du rubidium et du cœsium est venue donner à ces résidus une valeur inattendue. M. Troost, avec une générosité pour laquelle je suis heureux de lui exprimer ma reconnaissance, a bien voulu mettre à ma disposition cette matière précieuse, dont j'ai pu retirer de la manière suivante près de 30 grammes de chlorure de rubidium contenant des quantités notables de cœsium.

Ces résidus ont été dissous dans l'eau distillée ; la dissolution limpide a été débarrassée, par les procédés ordinaires, du fer, du cuivre et de quelques autres substances apportées par les vases ou par les réactifs ; la masse saline, consistant seulement en un mélange de sels de potasse, de soude, d'oxydes de rubidium et de cœsium, a été traitée par l'acide chlorhydrique, concentrée par évaporation et abandonnée à elle-même ; on a séparé, par décantation, les cristaux de chlorures de potassium et de sodium de l'eau mère, qui, mélangée à une solution de bichlorure de platine, a fourni un abondant précipité.

Ce précipité, examiné au spectroscope, donnait de la manière la plus intense les raies Rbα, Rbβ, Csα, Csβ, et de plus, les raies Kα, Kβ. Au premier examen, les raies du cœsium me parurent douées d'une intensité égale à celle des raies du rubidium. M. Bunsen, auquel je communiquai cette observation en lui envoyant un échantillon du chloroplatinate obtenu par moi, confirma pleinement le résultat que je viens d'indiquer; il m'écrivait à ce sujet : « Le précipité que vous m'avez adressé contient, autant qu'on en peut juger par la durée et l'intensité des raies qu'il fournit, du cœsium et du rubidium en quantités à peu près égales; j'en conclus qu'il doit provenir, non pas

du lépidolithe de Rozena, mais peut-être du lépidolithe de Prague. » M. Troost avait, en effet, opéré sur du lépidolithe de Prague; mais il avait aussi traité des minerais de lithine très-différents du premier, notamment du pétalite et de la triphylline. Il m'a semblé, d'après cela, qu'il y avait quelque intérêt à analyser séparément chacun des minerais que ce chimiste avait employés dans son travail sur le lithium, et dont les résidus se trouvaient mêlés les uns aux autres.

Lépidolithe de Prague. — Le lépidolithe, finement pulvérisé et tamisé, a été attaqué complétement par l'acide fluorhydrique, puis traité par l'acide sulfurique concentré. La liqueur, évaporée à siccité, a été reprise par l'eau et l'acide sulfurique, puis précipitée exactement par l'azotate de baryte. Les azotates alcalins ont été ensuite transformés en chlorures et leur dissolution concentrée précipitée incomplétement par le bichlorure de platine (1).

Le chloroplatinate, examiné au spectroscope après avoir été convenablement lavé, a donné les raies caractéristiques des deux nouveaux métaux alcalins avec une égale intensité.

Pétalite d'Uto. — J'ai retiré de 100 grammes de pétalite, traité absolument de la même manière que le lépidolithe, un précipité qui, introduit dans la flamme de l'appareil, m'a paru à peu près aussi riche en cœsium qu'en rubidium.

(1) Dans le traitement par l'acide sulfurique concentré, il s'est déposé de très-beaux cristaux d'alun triple de potassium, de rubidium et de cœsium.

TRIPHYLLINE. — N'ayant à ma disposition qu'une petite quantité de ce minerai, je n'ai pu obtenir que très-peu de chloroplatinate; j'ai suivi, pour l'attaque de la triphylline et la séparation des alcalis, les procédés de M. Hugo Muller. Le sel de platine contenait des proportions notables de rubidium et des traces seulement de cœsium.

Il résulte, tant de ces analyses que de celles de M. Bunsen et de M. Schrötter, que certains minerais de lithine renferment à la fois du rubidium et du cœsium; ce sont:

Le lépidolithe de Prague, le pétalite d'Uto, le mica de Zinnwald,

tandis que d'autres ne contiennent que le premier seulement de ces métaux ou tout au plus des traces de cœsium, ce sont :

La triphylline, le lépidolithe de Rozena.

Les petites quantités de matières que j'ai eues à ma disposition, jointe à la difficulté que présente la séparation des deux métaux alcalins l'un d'avec l'autre, ne m'ont pas permis jusqu'ici de faire des dosages offrant toutes les garanties d'exactitude désirable; mais je me propose d'y revenir, si je puis opérer sur des masses de minerai plus considérables.

J'arrive, messieurs, à l'application du spectroscope à l'analyse des eaux minérales.

La détermination exacte et complète des éléments contenus dans une eau minérale est, sans contredit, l'un des problèmes les plus délicats que puisse se proposer la chimie analytique. Dans la plupart des cas, les substances qu'on recherche dans une eau s'y trouvent en proportions si faibles, qu'il faut opérer, pour

les y décéler, sur des quantités considérables d'eau et souvent même elles échappent au chimiste le plus habile. La méthode de MM. Kirchhoff et Bunsen a mis en évidence cette assertion, en nous démontrant dans un grand nombre d'eaux minérales la présence de corps qu'on n'y avait pas soupçonnés jusqu'ici. L'hydrologie sera redevable à l'analyse spectrale des plus grands progrès ; on découvrira chaque jour dans les eaux minérales des substances qu'on n'y avait jamais trouvées, et les nouveaux moyens d'investigation jetteront sans nul doute une vive lumière sur la nature de ces eaux, et peut-être par suite sur leur action thérapeutique.

Il est une remarque que j'ai faite bien souvent dans le cours de mes recherches et sur laquelle je désire insister tout d'abord. On sait, depuis les belles observations de M. Chevreul, qu'en précipitant une matière au sein d'une liqueur tenant des sels en dissolution, il y a, par entraînement mécanique, par suite de l'*affinité capillaire*, pour me servir de l'heureuse expression de M. Chevreul, emprisonnement dans le précipité des sels dissous dans l'eau ; l'analyse spectrale nous fournit une preuve directe et des plus concluantes des faits si bien observés par l'illustre professeur du Muséum. Je me suis assuré, en examinant fréquemment dans le cours des lavages à l'eau bouillante un précipité d'alumine, par exemple, obtenu dans un liquide contenant de faibles quantités de lithine, que les lavages, quelque temps qu'on les prolonge, n'arrivent pas à enlever complétement cette dernière substance; la raie Liα persiste après plusieurs jours de contact du précipité avec de l'eau constamment renouvelée. Il en est de même pour la chaux, la potasse, etc. Si la belle méthode d'analyse de M. H. Sainte-Claire Deville, fondée, comme on le sait, sur l'emploi exclusif de réactifs volatils ou complétement fixes et sur la suppression, dans tous les cas

où cela est possible, des précipitations au sein des liquides, avait besoin d'un argument nouveau en sa faveur, le seul fait que je vais indiquer établirait son incontestable supériorité sur toutes les autres. En effet, dans l'analyse du même mélange, l'alumine séparée par le proeédé de M. Deville et l'alumine obtenue par précipitation à l'aide de l'ammoniaque, toutes choses égales d'ailleurs, se trouvent à des degrés de pureté différents, comme il est aisé de s'en convaincre à l'aide du spectroscope. Tandis que la première ne donne absolument aucun spectre, la seconde présente les raies de la chaux, de la potasse ou de la lithine, suivant les matières d'où elle provient. La même observation s'applique également à la silice.

Toutes les analyses d'eaux minérales sont à reprendre, quelque soin qu'aient apportés à les faire les chimistes auxquels on les doit. L'impossibilité dans laquelle on se trouve d'attribuer avec certitude à tel ou tel corps plutôt qu'à tel autre les effets thérapeutiques encore si obscurs d'une eau minérale, rend indispensable un nouvel examen des eaux minérales à l'aide de l'analyse spectrale.

Pour ma part, j'ai étudié à ce point de vue quelques-unes des sources importantes de la France, et il n'y a pas de doute qu'on n'arrive à des résultats intéressants en étendant ces recherches à nos principales stations d'eaux minérales.

L'analyse spectrale m'a fait découvrir dans l'eau de Bourbonne quatre nouvelles substances : la lithine, la strontiane, le rubidium et le cœsium.

Lithine et Strontiane. — Il suffit d'introduire dans la flamme de l'appareil un fil de platine humecté d'eau de Bourbonne, et de répéter deux ou trois fois cette

opération pour voir apparaître la raie Liα avec son éclat si remarquable. On voit en outre la raie Naα et, très-faiblement, les raies Caα et Caβ.

10 litres d'eau de Bourbonne on été réduits par évaporation lente dans une capsule de platine à n'occuper plus qu'un volume d'un demi-litre. Après refroidissement, on a décanté l'eau mère ; le résidu des sels les moins solubles pesait environ 60 grammes. L'eau mère et les sels déposés ont été examinés à part.

Sels. — Après avoir séparé la plus grande partie du chlorure de sodium, on a humecté la masse avec de l'acide chlorhydrique, puis on l'a examinée au spectroscope. Elle a présenté les raies suivantes :

Liα, très-intense,
Srα, Srβ, Srγ, Srδ, très-vives,
Caα, Caβ, Caγ,
Kα, Kβ, cette dernière faible.

Eau mère. — L'eau mère introduite directement dans la flamme de l'appareil donne les raies de la soude, de la lithine et la raie Kα très-visibles : la raie violette de la potasse n'apparaît pas : je reviendrai plus tard sur l'absence de cette raie que j'ai constatée plusieurs fois.

L'eau mère a été débarrassée, par le carbonate d'ammoniaque pur, de la chaux, de la lithine et de la strontiane ; la liqueur filtrée a été évaporée à siccité après addition d'acide chlorhydrique et chauffée avec précaution jusqu'à volatilisation complète des sels ammoniacaux. Le résidu, repris par l'eau, a été précipité par le bichlorure de platine. Le chloroplatinate introduit

dans la flamme, avant lavage à l'eau bouillante, a manifesté les raies K α, K β, Cs α, Cs β, Rb α, Rb β, Rb γ, Rb δ, de la manière la plus nette. Le précipité de platine fourni par l'eau de Bourbonne est donc relativement très-riche en cœsium et en rubidium.

Cette circonstance m'a engagé à me rendre à Bourbonne-les-Bains, afin de préparer des eaux mères pour pouvoir étudier les nouveaux métaux dont on ne connaissait à ce moment (août 1861) aucune source abondante. Là, grâce au concours empressé de M. le médecin principal Cabrol, médecin en chef de l'hôpital militaire, de M. le Dr Tamisier, son adjoint, et de M. le Dr Renard, inspecteur des eaux, j'ai pu réduire rapidement, au dixième environ, plusieurs hectolitres d'eau.

L'analyse de ces eaux mères m'a conduit à y découvrir les deux nouveaux métaux dans les proportions suivantes :

1 litre d'eau de Bourbonne contiendrait :

Chlorure de potassium........	0gr,034
— de cœsium...........	0 032
— de rubidium.........	0 019

Il n'est pas inutile d'ajouter, que cette analyse quantitative ne saurait être qu'approximative attendu que le dosage des nouveaux alcalis a été fait par une méthode indirecte et ne permettant pas de vérification : de plus mes calculs ont été effectués en adoptant pour l'équivalent du cœsium le nombre 123, donné provisoirement par M. Bunsen ; nous verrons tout à l'heure que ce chiffre doit être modifié. L'eau de Vichy, celle du Mont-Dore, contiennent également de petites quantités des nouveaux métaux et de la lithine. Je n'ai trouvé dans les eaux de Salins (Jura) et dans celle de Contrexèville que de la lithine.

Il résulte des faits que je viens d'avoir l'honneur de vous exposer :

1° Que la lithine est une des substances les plus répandues dans la nature; les eaux minérales de nature et d'origine les plus diverses en renferment;

2° Que les eaux de Bourbonne-les-Bains contiennent des proportions de cœsium et de rubidium qui ne sont pas négligeables, et peut-être, lorsque l'action physiologique des nouveaux métaux alcalins sera connue, pourra-t-on leur attribuer quelque part dans l'action des eaux de Bourbonne;

3° Que les eaux de Vichy et celles du Mont-Dore, si différentes par leur température et leur composition chimique, renferment également du cœsium, du rubidium et de la lithine, bien qu'en proportions beaucoup plus faibles;

4° Enfin, que dans les eaux minérales, comme dans les minéraux eux-mêmes, la présence des nouveaux métaux est constamment liée à celle de la lithine, comme l'ont annoncé MM. Kirchhoff et Bunsen. Je montrerai plus loin qu'il n'en est pas ainsi dans le règne végétal.

J'arrive aux eaux salées naturelles et aux sels gemmes.

L'eau de la mer (Océan) et celle de la mer Morte ne paraissent pas contenir de cœsium et de rubidium au moins en quantités appréciables si l'on opère comme je l'ai fait sur un petit nombre de litres de ces eaux.

Les produits des salines que j'ai analysés sont de trois provenances très-différentes; j'exposerai dans l'ordre suivant les résultats de l'examen auquel je les ai soumis :

A. Sels et produits des salines de l'Est;

B. Produits des salines de Bayonne;

C. Sels et produits des marais salants du Midi.

Salines de l'est de la France (Saint-Nicolas-Varangéville).

Il existe dans les départements de la Meurthe et de la Moselle un nombre assez considérable de salines. Dans la plupart on exploite le sel en galeries; on livre à l'industrie et à l'agriculture le sel en blocs ou égrugé; le sel fin destiné à la consommation est préparé par dissolution et cristallisation.

Les substances sur lesquelles ont porté mes analyses proviennent presque toutes de la saline de Saint-Nicolas-Varangéville (Meurthe), que j'ai pu étudier dans tous ses détails et à plusieurs reprises, grâce à l'extrême obligeance de l'ingénieur distingué qui la dirige. M. Pfetsch, que je prie de recevoir ici tous mes remercîments, a mis à ma disposition les produits de cette belle usine, et j'ai pu, avec son concours, préparer des eaux mères et me procurer les matières dont l'examen m'a paru devoir être intéressant. Comme tout le sel gemme exploité dans le département de la Meurthe appartient au même banc, ce que je dirai des sels de Varangéville s'appliquera sans doute aux produits des autres salines de cette région.

La couche de sel aujourd'hui exploitée est la onzième en partant du sol; elle se trouve à 175 mètres de profondeur environ et sa puissance est de 5 mètres. Il y a quelques années, on extrayait le sel d'une couche supérieure, la 4e, située à 74 mètres seulement au-dessous du niveau du sol. Ces deux couches présentent, au point de vue chimique, une différence importante, signalée pour la première fois, je crois, par M. Becquerel. Le sel de la 4e couche contient des quantités beaucoup plus notables de potasse que le sel de la 11e couche. On verra plus loin que cette remarque pré-

sente de l'intérêt au point de vue de la recherche des nouveaux métaux alcalins.

Le sel de la 4e couche est accompagné de gypse, de karsténite, de glaubérite et de polyhalite; ces deux dernières espèces paraissent manquer complétement dans la 11e couche, située comme la 4e au milieu des marnes.

Dans aucune des variétés de sels gemmes de la 4e et de la 11e couche ni dans les minéraux qui les accompagnent je n'ai rencontré de cœsium ni de rubidium. L'examen des eaux mères des poêles d'évaporation m'a conduit aux mêmes résultats négatifs. Je ferai remarquer seulement que l'on n'exploite plus aujourd'hui à Varangéville que des sels de la 11e couche, très-pauvre en potasse, et qu'il pourrait se faire qu'on rencontrât les nouveaux métaux alcalins dans l'eau mère provenant du traitement des sels de la 4e couche si l'on avait plus tard intérêt à exploiter les sels de cette couche.

M. Kuhlmann, de Lille, auquel la science et l'industrie doivent d'importants progrès, exploite à Villefranche une mine de sel gemme dont le gisement diffère de celui des mines de l'est de la France. Le sel, en ce point, est accompagné de gypse, d'ophites et d'un calcaire particulier que M. Dufrénoy suppose résulter du contact des gypses et des ophites (1).

M. Kuhlmann fait venir à Lille le sel brut extrait de la mine de Villefranche et le raffine dans ses usines. Je dois à son obligeance d'avoir pu examiner les eaux mères ne donnant plus de sel marin par concentration. Après avoir réduit 50 centimètres d'eau mère au tiers de son volume environ, j'ai observé le liquide

(1) Mémoire pour servir à une description géologique de la France, par MM. Dufrénoy et Élie de Beaumont, 1834, t. II, p. 157.

dans l'appareil et j'ai vu se manifester d'une manière intense les raies Liα, Naα, Kα et Kβ. L'analyse spectrale n'indique pas trace de chaux dans ces eaux mères.

J'ai versé du bichlorure de platine dans 50 centimètres cubes environ d'eau mère non évaporée de nouveau, et j'ai obtenu un abondant précipité qui, après deux lavages à l'eau froide alcoolisée, a été observé dans le spectroscope. Il m'a donné les raies Kα, Kβ, Rbα et Rbβ; il n'y avait pas d'apparence des raies Csα et Csβ. Deux lavages à l'eau bouillante ont suffi pour enlever en grande partie le chloroplatinate de potassium; le résidu présentait alors les raies Rbα, Rbβ avec une intensité extrême. Ces eaux mères sont donc riches en rubidium et ne contiennent pas de cœsium, au moins en quantité appréciable. Elles renferment assez de rubidium pour que j'aie pu songer un instant à les utiliser comme matière première pour l'extraction du nouveau métal, ce que j'aurais fait si je n'avais trouvé, comme on le verra plus loin, une source abondante de rubidium dans les salins de betterave.

Il me paraît intéressant de constater que, tandis que certains bancs de sel gemme renferment des quantités assez notables de rubidium associé à la lithine et au potassium, le nouveau métal fait complétement défaut dans les sels de l'est de la France. Mais, je le répète, pour affirmer en toute certitude qu'il n'y a pas de rubidium dans les sels de l'Est, il faudrait pouvoir examiner les eaux mères des sels de cette région relativement riches en potasse, ce que je n'ai pu faire.

M. Lechâtelier, ingénieur en chef des mines, a mis obligeamment à ma disposition une trentaine de litres des dernières eaux mères (sels incristallisables) des marais salants du Midi. Ces eaux, résidus de l'extrac-

tion du chlorure de potassium, sont en grande partie constituées par des chlorure, iodure et bromure de magnésium. Elles n'ont reçu d'autre application que leur emploi comme bains médicinaux. L'analyse spectrale n'y a décelé que la présence de la soude. Elles ne contiennent en quantités appréciables ni chaux, ni lithine, ni potasse. Elles sont également complétement dépourvües de rubidium et de cœsium Il semble cependant au premier abord que la mer, réceptacle des eaux de lavage du globe entier, si l'on peut s'exprimer ainsi, doit contenir à peu près tous les corps qu'on rencontre dans le sein de la terre, ceux surtout qui, comme le lithium, le rubidium et le cœsium, forment des composés extrêmement solubles. Aussi, avant de me prononcer définitivement sur cette question, je me propose d'examiner, dès que j'en aurai la possibilité, la série des produits extraits des eaux de la mer par les procédés si remarquables que l'on doit à M. Balard.

Une vingtaine de kilogrammes de chlorure de potassium provenant des eaux de la Méditerranée ont été lavés méthodiquement, et le liquide fourni par cette opération a été soumis à l'analyse spectrale, qui n'y a fait découvrir aucun des métaux alcalins autres que le sodium et le potassium.

Enfin M. Boussingault m'a remis trois échantillons de sel recueillis par lui dans les singuliers puits de sel des Cordillères qui se sont fait jour à travers les terrains primitifs et qu'il a décrits dans le temps dans les *Annales de chimie et de physique*. La petite quantité de matières que j'ai eue à ma disposition ne m'a pas permis d'y chercher avec quelque chance de succès les substances rares, qui ne peuvent en tous cas s'y rencontrer qu'en très-faibles proportions, d'après le résultat que m'a donné leur examen dans le spectroscope.

Mon ami M. le capitaine Caron, directeur du laboratoire de chimie du Comité d'Artillerie, qui suivait avec intérêt mes recherches sur la diffusion des nouveaux métaux dans les matières alcalines, me proposa d'examiner à ce point de vue les résidus de la raffinerie de salpêtre de Paris, que sa position lui permettait de se procurer aisément.

Il eut l'obligeance de traiter, d'après mes indications, 1 kilogramme environ d'eau mère provenant du suintement des résidus par les temps humides. La liqueur provenant du lavage des sels fournis par l'évaporation à sec de ces eaux fut précipitée par le bichlorure de platine. Le chloroplatinate, lavé une vingtaine de fois avec de petites quantités d'eau bouillante, ne put se dissoudre entièrement. Le résidu desséché a été calciné au rouge sombre dans une capsule de platine, puis repris par l'eau pour séparer les chlorures du métal. La dissolution des chlorures évaporée à siccité donna quelques décigrammes d'un sel grisâtre que je soumis à l'analyse spectrale. J'observai les raies Csα, Csβ, Rbα, Rbβ de la manière la plus nette; les raies Rbγ, Rbδ étaient à peine visibles; les raies Kα et Kβ se voyaient moins que celles des nouveaux métaux.

A peu près au même moment, M. Melsens voulut bien me faire parvenir quelques kilogrammes de résidus des salpêtres belges ainsi que quelques litres d'eau mère provenant du raffinage de ce produit.

Les résidus solides et les eaux mères convenablement traités me fournirent des chloroplatinates insolubles dans une petite quantité d'eau bouillante. Ces sels, examinés au spectroscope, donnèrent avec les raies Kα et Kβ, les raies caractéristiques du rubidium, *sans trace de cœsium;* de plus, je constatai l'absence

complète de lithine dans les résidus solides et dans les eaux mères.

Certain de l'existence des nouveaux métaux dans les résidus de la fabrication des salpêtres, je me suis adressé à M. Maurey, directeur de la raffinerie de Paris, dans le but d'obtenir des quantités suffisantes de matières pour y doser le rubidium et le cœsium et les extraire si cela était possible. M. le Commissaire des Poudres et Salpêtres, dont le concours m'a été très-utile, m'a remis les matières suivantes :

1° Résidus solides de la campagne de 1861 ;

2° Résidus solides de la campagne de 1862 ;

3° Eaux mères provenant du dernier traitement des résidus de 1862 ;

4° Eaux provenant du suintement de ces résidus par les temps humides.

J'ai traité environ 15 kilogrammes de chacune des sortes de résidus solides ; 10 litres d'eaux mères des résidus de 1862 et 1 $\frac{1}{2}$ litre seulement des eaux de suintement.

a. Résidus de 1861.

Ils consistent principalement en chlorures, carbonates, sulfates et nitrates alcalins ; ils renferment de petites quantités de cuivre et de fer ; je n'y ai reconnu ni chaux, ni alumine, ni magnésie. Pour les débarrasser de la matière organique, du fer et du cuivre, je les ai fondus dans des vases en fonte. Comme toutes mes analyses portent sur les résidus calcinés, j'ai dû déterminer exactement la perte que font subir à ces résidus l'évaporation et la calcination.

J'ai pris :

Résidus de 1861.	1gr,500
Qui pesaient après calcination. . .	1 210
La perte en eau et matières organiques correspond donc à	0 290
Soit à 29 pour 100 environ.	

1 kilogramme de résidu fondu correspond à 1kil, 240 de résidu brut.

Après la calcination, la matière est très-blanche, sa dissolution est franchement alcaline. L'acide sulfhydrique, le sulfhydrate d'ammoniaque, l'ammoniaque, l'oxalate d'ammoniaque et le phosphate de soude n'y occasionnent aucun précipité.

Après avoir décomposé les carbonates par l'acide chlorhydrique et rendu la liqueur sensiblement acide, j'y ai versé du bichlorure de platine; le précipité abondant ainsi obtenu a été lavé deux ou trois fois avec de l'eau alcoolisée, puis examiné au spectroscope; il a donné les raies Naα, Kα, Kβ et des traces des raies Rbα, Rbβ. Deux lavages avec une petite quantité d'eau bouillante ont suffi pour faire apparaître très-nettement ces dernières. Des lavages répétés jusqu'à ce que les raies du potassium aient à peu près complétement disparu, n'ont pas fait naître les raies du cœsium. J'ai dosé le rubidium et le potassium de la manière suivante :

On a dissous dans l'eau distillée 20 grammes de résidu calciné; la liqueur filtrée a été rendue franchement acide par l'addition d'acide chlorhydrique pur, puis précipitée par le bichlorure de platine. Lorsque le précipité a été complétement rassemblé, on a décanté la liqueur surnageante et lavé à plusieurs reprises le précipité avec de l'alcool à 40° étendu de son volume d'eau. Le précipité desséché pesait 0gr,608; il a été

lavé à l'eau bouillante avec toutes les précautions indiquées par MM. Kirchhoff et Bunsen et essayé de temps à autre au spectroscope. Le résidu de chloroplatinate de rubidium, donnant des traces à peine visibles de potasse dans l'appareil, pesait 0gr,127.

1000 grammes de résidu calciné renferment, d'après cela :

Chlorure de rubidium.	2gr,76
— de potassium.	13 02

1 kilogramme de résidu brut (non desséché) contient donc 2gr,22 de chlorure de rubidium.

b. Résidus de 1862.

1 ¹,500 de résidu brut ont perdu par calcination 320 grammes. 1 kilogramme de résidu calciné correspond, par conséquent, à 1kil,280 de résidu brut.

Le dosage de rubidium, fait sur 20 grammes de résidu calciné, par le procédé que je viens d'indiquer, a fourni les résultats suivants :

Chloroplatinate de rubidium et de potassium. .	1gr,687

Ce précipité est composé de :

Chloroplatinate de rubidium.	0gr,180
— de potassium.	1 507

1 kilogramme de résidu calciné renferme donc :

Chlorure de rubidium.	3gr,74
— de potassium.	18 40

1 kilogramme de résidu brut contient 2gr,92 de rubidium.

Les résidus de 1862 sont, on le voit, plus riches en chlorure de rubidium que ceux de 1861, ce qui s'explique très-bien, si l'on songe que ces derniers sont depuis plus longtemps exposés à l'action de l'humidité de l'air, qui les appauvrit par les suintements qu'elle occasionne. Comme je le montrerai tout à l'heure, les eaux provenant de ce suintement sont plus riches en rubidium que les résidus dont je viens d'indiquer la composition.

c. Eaux mères des résidus de 1862.

1 kilogramme de ces eaux mères laisse par évaporation et calcination un résidu blanc pesant 476 grammes.

Le dosage du rubidium, effectué sur 60 grammes de ce résidu, a donné les résultats suivants :

Chloroplatinate de rubidium et de potassium. . .	2gr,588

Ce mélange est constitué par :

Chloroplatinate de rubidium.	0gr,918
— de potassium	1 670

D'après cela, 1 kilogramme de résidu calciné contient :

Chlorure de rubidium.	6gr,35
— de potassium.	8 06

1 kilogramme d'eau mère renferme donc 3gr,03 de chlorure de rubidium.

d. **Eau s'écoulant des tas de résidus de l'année 1862.**

1kil,500 de cette eau fortement colorée par les matières organiques ont été calcinés dans un vase en fonte; ils ont laissé un résidu pesant 650 grammes.

Le dosage du rubidium, effectué sur 10 grammes de ce résidu, a donné les résultats suivants :

Chloroplatinate de rubidium et de potassium. .	1gr,615

Mélange composé de :

Chloroplatinate de rubidium.	0gr,165
— de potassium.	1 450

1 kilogramme de résidu calciné renferme d'après cela :

Chlorure de rubidium.	6gr,85
— de potassium.	44 18

1 kilogramme d'eau mère contient donc 2gr,97 de chlorure de rubidium.

Je n'ai retrouvé de cœsium dans aucun des échantillons soit de résidus, soit d'eaux mères provenant de la raffinerie de Paris, bien que ce métal existât sans aucun doute dans les eaux qui avaient été remises à M. le capitaine Caron; je ne puis m'expliquer l'absence de ce métal dans les matières que j'ai analysées, qu'en admettant que l'échantillon d'eau mère remis à M. Caron n'avait pas la même origine que ceux que j'ai examinés depuis, ou que tout au moins il était le résultat de traitements différents des opérations qui ont fourni les résidus dont j'ai parlé. Je reviendrai sur

ce point à propos du chlorure de rubidium extrait des salins de betterave, et peut-être pourrai-je en donner une explication satisfaisante.

L'existence du rubidium une fois constatée dans les résidus du raffinage du salpêtre, je résolus d'étudier les diverses matières qui servent à fabriquer le salpêtre, ainsi que les produits secondaires qui résultent de la purification de ce sel, afin de découvrir les substances qui apportent le nouveau métal dans les salpêtres bruts.

MM. Kirchhoff et Bunsen avaient annoncé qu'on ne rencontre ni l'un ni l'autre des nouveaux métaux dans le nitrate de soude du Chili. Le traitement de 30 kilogrammes environ de ce corps et l'examen des eaux mères qu'ils me donnèrent, m'ont conduit à la même conclusion. Je ne rencontrai dans les nitrates de soude bruts que des traces insignifiantes de potasse, sans lithine, cœsium ni rubidium. Je savais déjà, d'autre part, que les chlorures de potassium extraits des eaux de la mer ne contiennent ni rubidium, ni cœsium en quantité appréciable. Je dus songer tout naturellement à analyser le chlorure de potassium provenant des salins de betterave. J'appris par M. Maurey que presque tout le salpêtre livré depuis plusieurs années à la raffinerie de Paris était préparé avec du nitrate de soude du Chili et du chlorure de potassium extrait des betteraves.

M. Lefebvre, de Corbehem, mit à ma disposition tous les produits nécessaires pour étudier complétement la question; grâce à son bienveillant accueil, j'ai pu, dans son importante usine, suivre la fabrication du salpêtre dans tous ses détails et examiner les produits dont l'étude m'a paru intéressante au point de vue particulier qui m'occupait. Je prie M. Lefebvre et M. Martel, jeune chimiste très-habile, attaché à son

établissement, de recevoir mes remercîments pour le concours qu'ils m'ont prêté dans cette partie de mes recherches.

On peut fabriquer annuellement à Corbehem 1000 à 1200 tonnes de salpêtre. La quantité considérable de matières premières mises en traitement pour cette fabrication donne différentes eaux mères qu'on n'a plus intérêt à traiter de nouveau pour en extraire spécialement telle ou telle substance; toutes ces eaux mères sont réunies, et leur volume, pour une fabrication de 1 million de kilogrammes de salpêtre, peut s'élever à 45 ou 50 hectolitres. Ces eaux mères contiennent encore un peu de salpêtre, de petites quantités de cyanures, des matières organiques, du soufre et de l'iode en proportions assez notables; enfin elles renferment des chlorures, des carbonates et des sulfates. Abandonnées à elles-mêmes pendant quelque temps, elles laissent déposer des cristaux de sulfate de magnésie. La présence simultanée de nitrates, de sulfures et de matières organiques dans ces eaux ne permet pas de les évaporer à siccité à feu nu, car elles détonnent violemment et leur explosion peut causer des accidents graves.

J'ai pensé que si le chlorure de rubidium se trouvait dans les matières traitées à l'usine de M. Lefebvre, il devrait en grande partie se concentrer dans ces eaux mères. L'analyse que j'en ai faite a confirmé mes prévisions. Il suffit, en effet, de précipiter par le bichlorure de platine quelques centimètres cubes de ces eaux, préalablement traitées par l'acide chlorhydrique, pour obtenir un sel de platine, qui, lavé à deux ou trois reprises à l'eau froide, donne manifestement dans l'appareil les raies du rubidium; de même que les résidus de salpêtre, ces eaux m'ont paru ne pas contenir de cœsium.

J'ai dosé le rubidium en opérant sur 100 grammes d'eau mère. Je l'ai étendu d'eau afin d'avoir une liqueur limpide et non visqueuse, et j'y ai versé du bichlorure de platine après avoir ajouté de l'acide chlorhydrique.

100 grammes d'eau mère ont donné $2^{gr},150$ de sel de platine.

Ce mélange renfermait :

Chloroplatinate de rubidium..........	1^{gr} 140
— de potassium..........	1 010

D'après cela, 1 kilog. d'eau mère contient $4^{gr},74$ de chlorure de rubidium, presque deux fois autant que l'eau mère la plus riche de la raffinerie de Paris. L'analyse spectrale de l'eau mère, faite en introduisant, dans la flamme de l'appareil, l'eau n'ayant subi encore aucun traitement, y a décelé la présence de traces de chaux ; je n'y ai rencontré aucun indice de lithine ni de strontiane.

Il va sans dire que les chiffres que je viens de donner, tant pour les résidus de la fabrication du salpêtre que pour ceux du raffinage du même produit, n'ont rien d'absolu, la richesse de ces matières en potasse et en chlorure de rubidium devant nécessairement varier avec les conditions de traitement des substances qui ont servi à les obtenir. Les résultats analytiques que j'ai transcrits ici peuvent cependant donner une idée des quantités de chlorure de rubidium contenues dans ces divers résidus. Des observations postérieures à ces analyses m'autorisent à penser qu'on peut regarder les nombres ci-dessus comme étant plutôt inférieurs que supérieurs à la teneur moyenne en chlorure de rubidium des sels et des eaux mères dont il s'agit. J'ai eu occasion également de constater qu'il faut, pour

éviter de perdre du chlorure de rubidium par volatilisation, avoir soin de ne pas trop élever la température dans la calcination des résidus. Il est encore d'autres précautions à observer dans le traitement de ces matières; mais je ne pourrais en parler ici sans sortir du cadre que je me suis tracé. La découverte du nouveau métal dans les eaux mères de la fabrication des sels de potasse à l'aide des salins de betterave m'a amené à le rechercher dans les salins eux-mêmes, ainsi que dans les cendres d'un certain nombre de végétaux.

Les salins de betterave sont, comme on le sait, le produit de l'incinération du résidu laissé par la mélasse après qu'on en a extrait l'alcool. Année moyenne d'après les chiffres dont je dois la connaissance à M. Lefebvre, 1700 kilogrammes de betterave du nord de la France donnent 100 kilogrammes de sucre brut, plus 50 kilogrammes de mélasse. On retire de ces 50 kilogrammes de mélasse 12 litres d'alcool à 36° et le résidu inciné fournit 5^kil, 500 de salin.

En moyenne on peut admettre pour la composition de ce salin (provenant des betteraves du Nord) les proportions suivantes :

Carbonate de potasse.	34
— de soude.	17
Chlorure de potassium.	16
Sulfate de potasse..	6
Matières insolubles; silice, phosphate, chaux, etc.	16
Eau.	11
	100

Les salins des départements de l'Ain et de la Somme contiennent généralement de 42 à 44 pour 100 de carbonate de potasse.

Je n'ai pu à mon grand regret, l'époque n'étant pas

convenable, me procurer des échantillons de salins de diverses provenances. Je me propose de faire, au point de vue de l'analyse spectrale, l'examen comparatif de salins fournis par des betteraves cultivées dans des sols très-différents les uns des autres par leur constitution géologique et chimique; j'étendrai, si cela m'est possible, cette étude aux végétaux dans les cendres desquels j'ai trouvé le rubidium en proportion notable.

Salins de Corbehem. — Je désigne sous ce nom un échantillon de salin que m'a remis M. Lefebvre et qui présente la richesse moyenne en potasse des salins du Nord.

Pour doser le rubidium j'ai dissous dans l'eau distillée 20 grammes de salin. La dissolution filtrée a été traitée par l'acide chlorhydrique pour transformer les carbonates en chlorures. On a concentré un peu la liqueur, on l'a portée à l'ébullition et l'on y a versé du bichlorure de platine également bouillant en quantité insuffisante pour précipiter toute la potasse. Par le refroidissement il s'est déposé un précipité qui, séparé de la liqueur par décantation, lavé à l'alcool, étendu de son volume d'eau et séché, pesait $1^{gr},787$; le précipité, lavé à l'eau bouillante avec toutes les précautions nécessaires, a laissé un résidu de chloroplatinate de rubidium pur pesant $0^{gr},090$.

1 kilogramme de salin contient d'après cela $1^{gr},87$ de chlorure de rubidium. Je me suis assuré, en complétant la précipitation du potassium dans le liquide séparé du premier dépôt de chloroplatinate, que tout le rubidium avait été précipité.

L'analyse spectrale du salin humecté par l'acide chlorhydrique y a décelé la présence de la chaux, de

la soude et de la potasse et l'absence *complète* de lithine et de strontiane.

Salins de Quesnoy-sur-Deule, près Lille. — M. Corenwinder, auquel je dois d'avoir pu analyser un échantillon de salin de provenance certaine et les cendres de quelques végétaux dont je parlerai plus loin, m'a remis des salins provenant de betteraves récoltées sur ses terres et traitées dans son usine de Quesnoy.

Ce salin, blanc-grisâtre, spongieux, présente la composition moyenne des salins de bonne qualité.

J'ai dosé le rubidium en opérant sur 100 grammes et en observant les précautions indiquées plus haut. J'ai retiré de 100 grammes de ce salin $0^{gr},456$ de chloroplatinate de rubidium pur. 1 kilogramme de salin renferme donc $1^{gr},89$ de chlorure de rubidium; je n'ai pas trouvé trace de lithine dans ce salin, l'analyse spectrale n'y fait reconnaître que la chaux, la soude et la potasse. Je noterai en passant le dégagement abondant d'ammoniaque qui se produit lorsqu'on dissout ce salin dans l'eau bouillante et le dégagement d'hydrogène sulfuré qui accompagne sa décomposition par l'acide chlorhydrique.

On voit d'après ces deux analyses que, pour les salins du nord de la France au moins on peut admettre une richesse moyenne en chlorure de rubidium supérieure à $1^{gr},8$ par kilogramme. A l'aide de cette donnée, sachant que, année moyenne dans les conditions ordinaires un hectare de terre produit environ 45 000 kilogrammes de betteraves, on peut calculer aisément ce qu'un hectare de terre planté en betteraves cède annuellement à cette plante de chlorure de rubidium.

45 000 kilogrammes de betteraves fournissent 145 kilogrammes de salins contenant au minimum 260 gram-

mes de chlorure de rubidium. Ce chiffre n'est pas sans importance, ne serait-ce que pour prouver qu'il existe dans le sol des quantités considérables d'un métal qui avait jusqu'ici échappé aux investigations de la chimie.

Si l'on calcule maintenant la proportion de potassium soustrait au sol par le même poids de betteraves, on trouve, en supposant le potassium combiné à l'état de chlorure, qu'un hectare de terre planté en betteraves perd chaque année 86 kilogrammes environ de chlorure de potassium. Le poids de chlorure de rubidium et de chlorure de potassium enlevés chaque année au sol par la betterave se trouve donc dans le rapport de 260 à 86 000, soit de 1 à 3000 environ.

La betterave n'est pas la seule plante qui puisse s'assimiler le rubidium; j'ai cherché le nouveau métal dans les cendres d'un certain nombre de végétaux et je l'ai rencontré dans plusieurs en proportions notables. D'autres, au contraire, bien que riches en potasse, ne contiennent pas du tout de rubidium.

Deux savants distingués, M. E. Rolland, directeur général des tabacs, et M. Schlœsing, directeur de l'École d'application des tabacs, m'ont mis à même, grâce à leur précieux concours, de faire l'analyse spectrale de cendres de tabacs de provenances variées et bien connues. M. Schlœsing a bien voulu incinérer dans son laboratoire des feuilles de tabac choisies par lui dans les tabacs récoltés dans les pays suivants : Havane, Virginie, Algérie, Kentucky, Hongrie, Macédoine, département du Nord.

Ces cendres ont subi le même traitement que les salins de betterave; leur analyse spectrale m'a donné les résultats que je réunis dans le tableau suivant, en y joignant les renseignements que je dois à M. Schlœsing sur la qualité des tabacs et leur richesse en nicotine.

ORIGINE.	USAGE.	QUALITÉ.	NICOTINE p. 100.	POTASSE.	LITHINE.	RUBIDIUM.	OBSERVATIONS.
Havane.	A fumer.	Très-bonne.	2 à 3	Beaucoup.	Très-visible.	Très-visible.	Très-combustible.
Kentucky (1). . .	Id.	Bonne.		Abondante.	Id.	Id.	Id.
Virginie..	A priser.	Id.	6 à 7	Id.	Pas trace.	Id.	Id.
Algérie.	A fumer.	Mauvaise.	3 à 4	Peu.	Très-visible.	Id.	Incombustible.
Hongrie..	Id.	Très-bonne.	2	Abondante.	Id.	Id.	Très-combustible.
Macédoine.. . . .	Id.	Tr.-mauvaise.	0	Peu.	Id.	Id.	Incombustible.
Lille (département du Nord. .	Id.	Bonne.	6 à 7	Beaucoup.	Beaucoup.	Id.	Fort.

(1) Résidu provenant de l'évaporation à sec des eaux de lavage des feuilles.

Comme on le voit, dans toutes les espèces de tabac examinées il y a de la lithine, sauf dans les cendres du Virginie, où je n'en ai pas vu trace.

Il ne paraît y avoir aucun rapport entre la présence du rubidium et la quantité de nicotine contenue dans le tabac, puisque le Macédoine, qui ne contient pas du tout de nicotine, est aussi riche en rubidium que les tabacs de Virginie et du département du Nord, qui renferment jusqu'à 7 pour 100 de cet alcaloïde.

Le rubidium se trouve probablement à l'état de sel organique (citrate ou malate) dans les feuilles du tabac.

La proportion du nouveau métal m'a paru très-variable dans les diverses espèces que j'ai examinées. Les cendres des tabacs de Macédoine, des environs de Lille et de la Havane m'ont semblé renfermer des proportions plus notables du nouveau métal que celles des autres espèces. N'ayant pu opérer que sur des quantités assez faibles de matière, je ne puis donner encore un dosage exact du rubidium. Cependant, d'après deux essais faits sur les cendres du Virginie et du Macédoine, je crois pouvoir avancer que la proportion de rubidium ne s'élève pas à 1 millième dans les cendres de ces tabacs. J'ai trouvé, par l'analyse spectrale, dans les cendres de toutes les espèces mentionnées plus haut, des quantités *variables* de soude, l'intensité de la raie Naα, toutes choses égales d'ailleurs, augmentant sensiblement lors de l'introduction dans la flamme d'un peu de cendres humectées d'acide chlorhydrique pur. Le tabac de Virginie notamment donne la raie Naα avec une intensité remarquable. Il ne me paraît plus possible, d'après cela, d'admettre, comme on le faisait jusqu'ici, l'absence complète de soude dans le tabac.

J'ai soumis à l'analyse spectrale les cendres prove-

nant de l'incinération de ces divers végétaux. Le tableau suivant représente l'ensemble des résultats que m'a donnés cet examen.

MATIÈRES EXAMINÉES.	CENDRES p. 100.	POTASSE.	LITHINE.	RUBIDIUM.	Observations
Café Moka.	12	Abondante.	Pas trace	Abondant	Ces cendres ont été obtenues par la calcination ménagée des végétaux préalablem' desséchés à l'étuve.
— Martinique. .	12	Id.	Id.	Id.	
— Java rouge. .	11	Id.	Id.	Id.	
— Calcutta. . .	10	Moins.	Id.	Id.	
Thé Pekao.. . . .	12	Beaucoup.	Id.	Moins.	
Colza (1)..	»	»	Id.	Pas trace	
Cacao Para. . . .	14	Beaucoup.	Id.	Id.	
— Caracas.. .	14	Id.	Id.	Id.	
Canne à sucre (2).	»	Pas.	Id.	Id.	
Coca (3).	»	Beaucoup.	Visible.	Tr.-visib.	
Fucus.	»	Pas.	Pas trace	Pas trace	

(1) Carbonate de potasse fait à Corbehem avec des cendres de Colza.
(2) Cendres remises par M. Corenwinder.
(3) Remis par M. Moreno-Mais, ex-chirurgien en chef des armées du Brésil.

Il résulte de cet ensemble d'analyses que les fruits du cafier et les feuilles du thé renferment du rubidium, tandis que les cendres de cacao, quoique très-riches en potasse, n'en contiennent pas trace; de plus, aucun des produits végétaux compris dans ce tableau, sauf la coca, n'a présenté les raies caractéristiques de la lithine. Je reviendrai un peu plus loin sur ce fait, qui mérite de fixer l'attention.

Pour clore cette liste déjà un peu longue, il me reste, messieurs, à vous dire quelques mots de l'examen spectral des eaux mères provenant de la fabrication de l'acide tartrique.

M. Kestner, de Thann, auquel on doit l'importante découverte de l'acide paratartrique, a mis à me procurer les matières nécessaires à mes recherches un

empressement dont je lui suis très-reconnaissant. Je dois, de plus, à son gendre, M. Scheurer-Kestner, des renseignements intéressants sur le mode de traitement des tartres bruts.

Les produits de l'usine de Thann, que j'ai examinés, m'ont permis de constater d'une manière certaine la présence du rubidium dans les tartres qui proviennent des vins d'Alsace et de ceux du Midi; car les tartres bruts raffinés chez M. Kestner sont de provenances diverses. L'analyse spectrale des dernières eaux mères de la fabrication de l'acide tartrique y a décelé la présence de la potasse, de traces de lithine et de quantités de rubidium très-notables. De même que, pour les tabacs et les autres végétaux dont j'ai parlé précédemment, je ne saurais aujourd'hui indiquer la proportion exacte du rubidium contenu dans les tartres provenant du raisin.

Je me réserve de continuer mes recherches et de les compléter par l'analyse comparative des sols et des végétaux qui y croissent. Ce n'est que lorsque j'aurai pu déterminer à la fois dans les cendres des diverses parties des végétaux, et dans les terrains où ont crû ces derniers, les quantités de potassium, de lithium et de rubidium qui s'y trouvent, que je pourrai tenter de tirer une conclusion relativement au rôle de ces divers alcalis dans la végétation.

Nous ne savons absolument rien sur les procédés à l'aide desquels un végétal, puisant dans le sol et dans l'atmosphère de l'hydrogène, du carbone, de l'oxygène et de l'azote, forme, suivant sa nature, du sucre, de la nicotine, de l'amidon, etc. Le chimiste ne peut que constater la présence de ces composés; il ne lui est pas possible d'invoquer telle ou telle action physique ou chimique pour expliquer d'une manière plausible la formation de ces substances toujours identiques à

elles-mêmes dans le même végétal, quelle que soit, ou à peu près, la nature du sol qui l'a nourri. Sous l'influence de la vie, par une action mystérieuse comme la plupart de celles qui se produisent au sein des organismes vivants, la belladone et la betterave, par exemple, croissant côte à côte dans le même champ, se nourrissant des mêmes éléments, vont donner l'une du sucre, l'autre un alcaloïde éminemment vénéneux, l'atropine. Les végétaux possèdent donc une faculté assimilatrice toute spéciale dont les réactions chimiques ne sauraient seules rendre compte, et qui dépend de la vie. Non-seulement ils peuvent, avec quatre corps simples, carbone, hydrogène, oxygène et azote, donner naissance à une multitude de combinaisons différentes les unes des autres, mais ils savent choisir dans les éléments minéraux que renferme le sol ceux qui leur conviennent et laisser les autres. Cette faculté d'absorption est mise en évidence d'une manière curieuse par les analyses que j'ai rapportées plus haut, et sur la comparaison desquelles je désire insister un instant.

J'ai examiné, au point de vue de leur teneur en alcalis, les cendres de trois végétaux très-différents croissant dans le même sol; ce sont la betterave, le tabac et le colza. Quatre métaux alcalins : le sodium, le potassium, le rubidium et le lithium, existent dans les terrains des environs de Lille où ont été récoltées les plantes dont je parle. En comparant les analyses rapportées précédemment, on voit que :

1° Le colza prend de la soude et de la potasse et pas trace de lithium ni de rubidium.

2° La betterave s'assimile le potassium, le sodium, des quantités notables de rubidium et laisse le lithium.

3° Enfin le tabac fixe du potassium, du rubidium

et du lithium, et ne prend pas ou prend à peine de sodium.

Le café et le thé, comme nous l'avons vu, s'assimilent du rubidium et pas de lithium. La canne à sucre et le cacao ne prennent ni l'un ni l'autre de ces métaux. Une observation très-curieuse faite, au sujet de mes recherches, par M. Bunsen, trouve naturellement sa place ici et vient confirmer ce que j'ai avancé sur la faculté d'absorption de certains végétaux. M. Bunsen m'écrivait il y a quelques semaines : « Je voulais vous envoyer pour vos recherches des cendres de végétaux qui ont crû sur un gisement de lépidolithe. Mais j'ai dû abandonner mon projet, parce qu'ayant recherché avec soin le rubidium dans la petite quantité de cendres qu'on m'avait remises comme échantillon, je n'ai pas trouvé de traces du nouveau métal. » Ainsi, chose très-remarquable, des plantes venues sur un terrain très-riche en rubidium n'en ont pas fixé dans leur organisme. Il est certain que ces végétaux, dont je ne connais pas le nom, n'étaient ni la betterave ni le tabac. Il y aura assurément de l'intérêt à faire des recherches dans cette voie, surtout avec l'admirable méthode dont nous disposons aujourd'hui.

Grâce à l'extrême sensibilité des procédés de l'analyse spectrale, il sera peut-être possible d'élucider en quelques points la fonction encore si obscure de l'absorption, en faisant croître dans des sols artificiels auxquels on aura ajouté les différents métaux alcalins, diverses espèces végétales. J'ai entrepris dans cette direction des essais dont je ne connais pas encore les résultats.

Les faits qui précèdent me paraissent mettre hors de doute l'existence dans le sein de la terre de quantités

considérables de rubidium. D'où vient ce métal? Quels sont les minéraux qui en enrichissent le sol? C'est ce que nous ne savons pas encore. Il est à peu près impossible d'admettre que les lépidolithes, le pétalite et la triphylline soient les seules espèces minérales riches en rubidium; déjà M. Schrötter en a signalé l'existence dans le mica de Zinnwald; moi-même, dans l'espoir de trouver un gisement abondant des nouveaux métaux alcalins, j'ai commencé l'analyse d'un certain nombre de minéraux que m'avait remis, quelque temps avant sa mort, le savant éminent, le maître à jamais regrettable dont la science déplore la perte récente, M. H. de Senarmont. L'examen des feld-spaths, ou de quelque autre minéral aussi commun, nous fera sans doute découvrir une source abondante de rubidium dans les couches dont les produits de désagrégation constituent en majeure partie les sols argileux qui cèdent le nouveau métal à la betterave et au tabac.

II

Principaux sels. — Séparation du rubidium du cœsium. — Préparation et propriétés du rubidium. — Isomorphisme des sels de potassium, de rubidium et de cœsium.

En employant les procédés que j'ai exposés tout à l'heure, j'ai pu extraire, tant de résidus de la fabrication du salpêtre que des matières fournies par le raffinage de ce dernier, quatre cents grammes environ de chlorure de rubidium pur. Cette quantité relativement considérable du nouveau corps m'a permis de préparer quelques sels nouveaux de rubidium que j'ai l'honneur de mettre sous vos yeux. Je me bornerai à parler de quatre d'entre eux seulement, le carbonate, le bitartrate, l'émétique et le tartrate double de fer et de rubidium.

Je m'occuperai d'abord du carbonate qui m'a servi à obtenir tous les autres sels. Le procédé décrit par MM. Bunsen et Kirchhoff pour la préparation du carbonate consiste, comme vous le savez, à prendre le sulfate de rubidium, à le précipiter par l'eau de baryte, à traiter, après filtration, la dissolution caustique par le carbonate d'ammoniaque et à évaporer à siccité. On enlève l'excès de baryte en dissolvant la masse dans l'eau.

Ce procédé assez long, qui présente en outre l'inconvénient d'introduire de la baryte dans les dissolutions, m'a paru pouvoir être simplifié de la manière suivante :

On fait bouillir pendant un temps suffisamment long le chlorure de rubidium avec un grand excès d'acide nitrique pur, en ayant soin d'ajouter assez d'acide pour transformer la totalité du chlorure en nitrate. Lorsque l'opération est terminée, ce qu'il est facile de constater à l'aide d'une goutte d'azotate d'argent en dissolution, on chauffe dans une capsule de platine le nitrate d'oxyde de rubidium avec un excès d'acide oxalique, en ayant soin d'ajouter à la fin de l'opération un petit fragment d'acide tartrique. La décomposition est complète à assez basse température, et l'on obtient du carbonate qui présente toutes les propriétés que MM. Kirchhoff et Bunsen lui ont reconnues. Il est excessivement alcalin, déliquescent au plus haut point, s'échauffe fortement au contact de l'eau, et est à peu près insoluble dans l'alcool absolu bouillant. 100 parties d'alcool, en effet, ne dissolvent que 0,74 de carbonate de rubidium. En examinant à l'appareil le carbonate ainsi préparé, j'ai été très-étonné de constater la présence de traces de cœsium; cela m'a expliqué pourquoi j'avais rencontré ce métal dans l'un des résidus de la raffinerie dont j'ai parlé plus haut. Les betteraves enlèvent au sol des quantités infiniment petites de cœsium, mais elles en enlèvent. Il paraît, d'après ce qui précède, qu'il faut opérer sur des masses un peu considérables de salins pour pouvoir y reconnaître la présence du cœsium. En effet, j'ai traité par l'alcool absolu bouillant 20 grammes de carbonate extrait des eaux mères des salins de betterave, et j'ai obtenu un résidu de carbonate de cœsium dont le poids s'élevait à peine à quelques centigrammes. L'étude que

j'ai commencée des terrains où ont poussé les betteraves dont j'ai examiné les salins, me permettra de décider si le cœsium est moins facilement absorbé par les betteraves, ou, ce qui paraît plus probable, si le cœsium est moins abondant dans la nature que le rubidium, comme tout jusqu'ici fait pencher à l'admettre.

J'ai préparé par le procédé que je viens de décrire environ 300 grammes de carbonate de rubidium pur. Je n'insisterai pas sur les propriétés du carbonate; elles ont été décrites avec tout le soin désirable dans le beau travail de MM. Kirchhoff et Bunsen.

Émétique de rubidium. — Il m'a été pendant longtemps impossible d'obtenir ce sel, qui donne cependant d'assez beaux cristaux. Quand on fait bouillir pendant longtemps du bitartrate d'oxyde de rubidium, soit avec des fleurs argentines, soit avec du verre d'antimoine, et qu'on filtre la dissolution bouillante, il se dépose sur les parois du vase, par le refroidissement, une croûte blanche, dure, qui est constituée par un sel mal défini, contenant de l'acide tartrique, du rubidium et des traces seulement d'antimoine. La liqueur dans laquelle ce sel s'est déposé, concentrée par évaporation, ne laisse pas déposer le moindre cristal et peut être amenée à l'état sirupeux sans donner signe de cristallisation; elle constitue alors une masse gommeuse, analogue par l'aspect au beurre d'antimoine. Cette masse, abandonnée à elle-même, en contact avec une petite quantité d'eau, fournit au bout d'un certain temps de très-beaux cristaux.

L'émétique de rubidium est isomorphe avec l'émétique de potassium. Ces deux sels ont les mêmes formes, les mêmes clivages et le même genre d'hémié-

drie. L'angle de la base du prisme rectangulaire droit qui est la forme primitive du cristal, sur l'une des faces d'un octaèdre appartenant à la même forme (001 sur 111) a été trouvé de 121°35'. M. Brooke a trouvé pour l'incidence des faces correspondantes de l'émétique ordinaire 122°.

Lorsqu'on abandonne à l'air ces cristaux, ils perdent leur transparence, prennent un aspect laiteux, en un mot se comportent comme l'émétique ordinaire.

Tartrate double de fer et de rubidium. — Le tartrate double de fer et de rubidium donne de magnifiques cristaux jaune d'or. Je l'ai obtenu en faisant bouillir du peroxyde de fer anhydre avec une solution de bitartrate de rubidium; la liqueur filtrée, d'un beau jaune, a été abandonnée à l'évaporation.

Le tartrate double de fer et de rubidium cristallise dans le système du prisme rhomboïdal droit. Il est hémiédrique comme tous les tartrates, et le genre de l'hémiédrie, déterminé d'après les conventions de M. Pasteur, est accusé de la manière la plus nette par deux facettes hémiédriques qui forment par leur prolongement un tétraèdre irrégulier. Le sens de l'hémiédrie est aussi facile à constater sur ces cristaux que sur les autres tartrates, car j'ai trouvé l'angle sur b^1 égal à 127°47' voisin de 130°, valeur qui jusqu'ici est commune à tous les tartrates. Cette observation est une confirmation nouvelle de la belle théorie de M. Pasteur sur la corrélation du pouvoir rotatoire moléculaire et de l'hémiédrie non superposable; elle ajoute un exemple de plus à ceux qui lui ont servi à démontrer la constance du sens des deux phénomènes physiques dans les tartrates métalliques.

L'étude plus complète de ce sel sera d'autant plus

intéressante, que l'on ne connaît pas à l'état cristallisé le tartrate correspondant de potassium.

Il me reste maintenant, pour compléter l'historique de la découverte des deux nouveaux métaux alcalins, à indiquer le mode de préparation et les propriétés du rubidium : le cœsium n'a pas encore été isolé. Je crois devoir dire d'abord pourquoi, ayant à ma disposition, au mois de novembre dernier, plusieurs centaines de grammes de sels de rubidium, je n'ai pas tenté la réduction du métal. M. Bunsen m'a donné de si nombreux témoignages de confiance et d'amitié, il a mis un tel empressement à m'aider de ses conseils dans le cours de mes recherches, en me faisant connaître chacun des progrès réalisés par lui dans l'étude des nouveaux métaux, que je n'ai pas cru pouvoir m'occuper de la préparation du rubidium métallique. C'était à l'éminent professeur de Heidelberg que revenait de droit l'honneur d'isoler le métal qu'il avait découvert.

Pour purifier le bitartrate de rubidium qui lui a servi à effectuer la réduction du métal, M. Bunsen a imaginé la méthode suivante supérieure aux procédés qu'il avait proposés précédemment et qui fournit d'excellents résultats, comme j'ai eu l'occasion de le vérifier moi-même.

Ce procédé est fondé sur la grande différence de solubilité du tartrate neutre d'oxyde de cœsium et du bitartrate de rubidium.

Voici en quelques mots comment on opère :

On porte à l'ébullition la dissolution des deux carbonates alcalins; on y verse ensuite, à l'aide d'une burette graduée, de l'acide tartrique dissous, jusqu'à ce que la liqueur bouillante devienne neutre au papier réactif. On ajoute ensuite peu à peu de nouvelles quantités d'acide tartrique et l'on recueille séparément les

précipités de bitartrate ainsi obtenus. Les premiers sont sensiblement exempts de cœsium, quant aux suivants, quelques cristallisations répétées les débarrassent des petites quantités de tartrate de cœsium qu'ils ont pu retenir. Il va sans dire que dans le cours de ces séparations, les indications fournies par le spectroscope sont d'un grand secours.

M. Bunsen a observé que la réduction du rubidium, moins facile que celle du sodium, s'effectue plus aisément que la réduction du potassium. Il faut, pour que l'opération marche d'une manière satisfaisante, qu'un peu de carbonate de chaux soit mélangé au carbonate de rubidium, et que la quantité de charbon ajoutée au mélange soit exactement dans le rapport nécessaire pour réduire l'oxyde et transformer l'acide carbonique de la craie en oxyde de carbone.

Le mélange présentant ces conditions est le suivant :

Bitartrate de rubidium.	89,55
Tartrate neutre de chaux (non deshydraté)..	8,46
Noir de fumée pur.	1,99
	100,00

La réduction du métal a été effectuée dans l'appareil figuré ci-après.

La figure 1 représente le canon de fusil A recourbé, dans lequel on introduit le mélange. Ce canon doit être parfaitement débarrassé à l'intérieur de l'oxyde de fer qui entraverait complétement l'opération. La figure 2 représente l'appareil à condenser le métal réduit.

C'est un tube de fer fermé à l'une de ses extrémités, d'un diamètre un peu plus petit que le tube A. Ce tube peut être refroidi par un courant d'eau entrant en *d*

et sortant en *c*. Dès que la réduction commence, on fait pénétrer ce condenseur dans le canon A, de telle

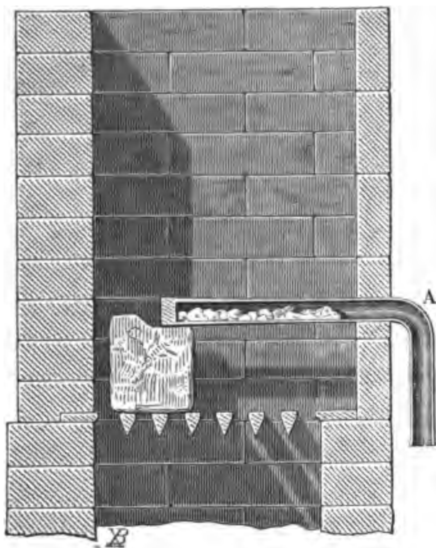


Fig. 1.

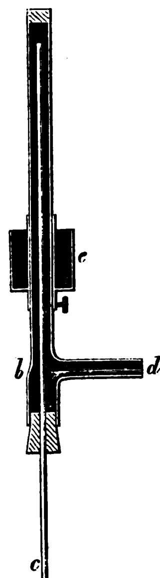


Fig. 2.

sorte que l'extrémité de ce dernier vienne plonger de quelques lignes dans la cuve *e* remplie de 10 à 15 centimètres cubes de pétrole.

75 grammes de bitartrate de rubidium, ont donné à M. Bunsen, par ce procédé, 5 grammes environ (soit 19 p. 100 de la quantité théorique) de métal. Dans l'intérieur du tube, il y avait un composé détonnant d'oxyde de carbone et de rubidium.

Le métal que j'ai l'honneur de mettre sous vos yeux présente les propriétés suivantes : il est blanc, très-brillant, analogue par sa couleur à l'argent, au contact de l'air, il s'oxyde très-rapidement et devient bleu grisâtre en quelques secondes; il est beaucoup plus oxy-

dable encore que le potassium. Le rubidium est plus mou que le potassium, même à 10° au-dessous de 0°; il fond à 38°,5; à 38°,4 il prend encore l'empreinte d'un corps dur; à 38°,6 il est liquide comme du mercure et peut, comme ce dernier, être divisé en gouttelettes. M. Bunsen a déterminé à nouveau, les points de fusion du potassium et du sodium purs et les a trouvés bien différents de ceux admis jusqu'ici. Le potassium pur est encore solide à 62°,4 et fond à 62°,6. Le sodium fond à 95°,6. Si l'on compare les points de fusion des métaux alcalins à leurs équivalents, on voit, comme le montrent les chiffres suivants, qu'à mesure que l'équivalent s'élève, le point de fusion s'abaisse. Il ne serait pas impossible d'après cela que le cœsium qu'on ne connaît pas encore fût liquide à la température ordinaire.

	Équivalents.	Points de fusion.
Li.	7,03	180
Na.	23,05	95,6
K.	39,13	62,5
Rb.	85,36	38,5
Cs.	133,00	?

Le poids spécifique du rubidium est 1,516; au rouge, ce métal se volatilise et donne une vapeur bleue. Le rubidium est électro-positif par rapport au potassium.

Telles sont, messieurs, les curieuses propriétés du métal dont j'avais à vous présenter l'histoire. Vous savez déjà que les sels de rubidium et de cœsium sont isomorphes avec les sels de potassium. Les propriétés que je viens de rappeler confirment l'analogie de ces métaux avec le potassium et ne laissent aucun doute sur la place à assigner à ces nouveaux corps dans la série des métaux déjà connus.

Je vous demanderai la permission de terminer cet entretien en vous faisant connaître les résultats de mes recherches sur les propriétés physiologiques des sels de rubidium et sur les propriétés éminemment toxiques des sels de thallium.

III

Examen comparatif des propriétés physiologiques des sels de rubidium, de potassium et de sodium. — Propriétés toxiques des sels de thallium.

MESSIEURS,

Chaque fois que la chimie découvre un corps simple, l'étude de l'action physiologique de ce dernier présente un intérêt réel, surtout si le nouvel élément se rencontre dans des eaux minérales réputées efficaces, au point de vue thérapeutique ou dans une substance douée de propriétés actives. C'est précisément le cas des deux métaux alcalins que l'analyse spectrale a fait connaître ; le rubidium et le cœsium existent dans un grand nombre d'eaux minérales, je les ai rencontrés en quantités assez notables dans l'eau de Bourbonne-les-Bains, comme j'ai eu l'honneur de vous le dire tout à l'heure.

Les analogies si nombreuses que présentent les sels de rubidium et de potassium, analogies tellement grandes que, sans le secours de l'analyse spectrale, on ne serait peut-être jamais parvenu à distinguer ces corps l'un de l'autre, m'ont fait penser que des expériences consistant à introduire dans l'esto-

mac de chiens ou de lapins du chlorure de rubidium ou tel autre sel de ce métal ne me conduiraient pas au but que je me proposais. En effet, on ne peut avoir recours à l'ingestion dans le tube digestif d'une substance dont on veut étudier l'action physiologique ou les propriétés toxiques qu'à la condition que cette substance soit douée de propriétés assez énergiques. J'ai donc renoncé à tenter des expériences dans ce sens, et je me suis arrêté, de concert avec M. Claude Bernard, qui a bien voulu m'aider, dans le cours de ces recherches, de son savoir et de sa grande habileté des vivisections, à l'injection dans les veines de dissolutions des divers sels dont je vais parler. Le concours de notre éminent physiologiste m'a été d'autant plus précieux qu'il met les expériences dont il va être question à l'abri de toute objection relative à l'opération elle-même (introduction de l'air dans les veines, etc.).

Les sels qui ont servi à mes expériences sont les suivants : chlorure de rubidium, chlorure de potassium, chlorure de sodium, carbonate de potasse, carbonate de soude, azotate de soude, azotate de potasse. — Les injections ont été faites dans la veine jugulaire, chez des chiens ou des lapins, à jeun ou en digestion. On a choisi de préférence, pour chaque expérience comparative, des animaux de taille et de vigueur identiques.

Action comparative des chlorures de sodium, de rubidium et de potassium.

Première expérience (4 février 1863.) — Dans la veine jugulaire d'un lapin en digestion on injecte lentement (en $0^{m}30^{s}$), 5 centimètres cubes d'une dissolution de 1 gramme de chlorure de rubidium pur dans

15 grammes d'eau, soit 0g,66 de ce sel. L'animal ne manifeste aucune gêne; dès qu'on le lâche il se met à courir.

Deuxième expérience. — Dans la veine jugulaire d'un lapin de tous points comparable au précédent, on injecte lentement une dissolution de chlorure de potassium (1 gramme pour 15 grammes d'eau), l'animal est haletant, il se débat et la mort arrive d'une manière foudroyante, avant qu'on ait injecté 3cc,5 de dissolution (soit 0g,23 de KCl). L'injection a duré 30 secondes. — A l'autopsie on trouve tous les organes à l'état normal; le sang est liquide dans tous les vaisseaux et dans le cœur; le sang du cœur *gauche* est rouge, celui du cœur *droit* est noir.

Troisième expérience. — Dans la veine jugulaire d'un chien vigoureux de taille moyenne, en digestion, on injecte lentement (en 1m25s), 15 centimètres cubes d'eau, tenant en dissolution 1 gramme de chlorure de rubidium. L'animal ne paraît nullement souffrir; lorsqu'on le détache, il court dans le laboratoire et va boire.

Quatrième expérience. — Dans la veine jugulaire d'un chien de taille moyenne, en digestion, et qui a servi un mois auparavant à d'autres expériences, on injecte (en 1m20s), 15 centimètres cubes d'eau contenant 1 gramme de chlorure de sodium. L'animal ne manifeste aucune souffrance; lorsqu'on le détache, il court et joue comme avant l'opération.

Cinquième expérience. — Chez un chien vigoureux, en digestion, on injecte dans la veine jugulaire (en 1^{m}20^s), 1 gramme de chlorure de potassium dissous dans 15 centimètres cubes d'eau; le chien se débat, crie et meurt foudroyé. A l'autopsie, comme chez le lapin (expérience 2), les organes sont à l'état normal; le sang est parfaitement liquide; le cœur gauche contient du sang rouge; le cœur droit du sang noir. L'animal n'est donc pas mort asphyxié.

Je reviendrai tout à l'heure sur l'action du chlorure de rubidium, mais je veux m'arrêter un instant sur la différence si profonde qui sépare le chlorure de potassium, du chlorure de sodium, au point de vue physiologique. Le premier amène instantanément la mort, tandis que le second paraît tout à fait inoffensif. M. Cl. Bernard avait déjà eu l'occasion de constater la parfaite innocuité du carbonate de soude injecté dans les veines; il avait vu qu'on peut aller jusqu'à des doses considérables sans produire d'accident. L'expérience lui avait également démontré la possibilité de mêler pendant plusieurs mois à la nourriture des animaux des quantités considérables de sels de soude, sans produire aucun trouble chez les sujets soumis à une semblable alimentation, tandis qu'il avait reconnu que les sels de potasse sont loin d'être supportés à la même dose dans les aliments. MM. Bouchardat et Stuart Cooper, de leur côté, dans leurs recherches sur les chlorure, bromure et iodure de potassium, recherches sur lesquelles j'aurai l'occasion de revenir plus loin, avaient constaté l'action toxique de ces sels injectés dans les veines. Dans le but de m'assurer si, ce qui était peu probable *a priori*, l'acide combiné à la base avait de l'influence sur les propriétés toxiques

du sel, j'ai fait quelques nouvelles expériences dont voici les résultats.

Sixième expérience. — Carbonate de potasse. Dans la veine jugulaire d'un chien vigoureux, de taille moyenne, à jeun depuis 36 heures, on pratique une injection qui dure 35 secondes. Les sept centimètres cubes et demi de liquide injecté contenaient $1^g,5$ de carbonate de potasse. La mort est foudroyante, légères convulsions. L'autopsie donne les mêmes résultats que dans les expériences 2 et 5.

Septième expérience. — Carbonate de soude. L'animal choisi pour cette expérience est un chien vigoureux, de taille un peu supérieure à celle du précédent. Comme ce dernier, il est également à jeun depuis 36 heures. Le liquide employé à l'injection contient $11^g,6$ de carbonate de soude pour 100 grammes d'eau. Dans l'espace de deux minutes, on injecte lentement dans la veine jugulaire 22 centimètres cubes de la dissolution. L'animal n'éprouve aucun trouble apparent. Deux minutes après, on injecte de nouveau, en une minute et demie, $20^{cc},5$ de la même dissolution. Gêne apparente, agitation, cris légers; deux minutes après, l'animal paraît revenu à son état normal. On injecte de nouveau dans la même veine 22 centimètres cubes de la dissolution précédente. Convulsions, agitation, l'œil est toujours sensible. Mort apparente; on détache le chien qui est privé de mouvement et de sensibilité; il revient à lui au bout de 15 minutes environ; une demi-heure après la dernière injection, il court comme si on ne lui avait fait subir aucune opération.

Huitième expérience. — Azotate de potasse. La dissolution contient 20g de $KOAzO^5$ pour 100 grammes d'eau. — On injecte dans l'espace de 0m,30s dans la veine jugulaire d'un lapin en digestion 6cc,5 de cette dissolution, l'animal meurt foudroyé; à l'autopsie on constate exactement le même état de choses que dans les expériences 2, 5 et 6.

Neuvième expérience. — Azotate de soude. Chez un lapin en digestion on injecte, en 2 minutes, 13 centimètres cubes d'une dissolution de $NaOAzO^5$ contenant 17 grammes de sel pour 100 d'eau. Effet passager. Convulsions très-légères. Quelques minutes après l'animal court comme avant l'opération.

Avant de discuter les expériences que je viens de rapporter et de chercher à en tirer quelques conclusions, je crois utile de résumer, sous forme de tableau, les conditions principales des expériences et leurs résultats :

ANIMAL.	DURÉE de l'injection.	SEL INJECTÉ.	DOSE DU SEL.	VOLUME DE LA DISSOLUTION.	EFFETS.
	min. s.		gr. c.		
Lapin (en digestion)	0 30	Chlorure de rubidium.	0 66	5,0	Nul.
Lapin —	0 30	— de potassium.	0 23	3,5	Mort.
Chien —	1 30	— de rubidium.	1	15,0	Nul.
Chien —	1 20	— de sodium. .	1	15,0	Nul.
Chien —	1 20	— de potassium.	1	15,0	Mort.
Chien (à jeun)....	0 35	Carbonate de potasse. .	1 5	7,5	Mort.
Chien —	6 (1)	— de soude.. .	7 08	64,7	(2)
Lapin (en digestion)	0 40	Azotate de potasse. . .	1 3	6,5	Mort.
Lapin —	2 26	— de soude.	2 21	13,0	Nul.

(1) A trois reprises.
(2) Effet passager.

Il résulte de cette série d'expériences :

1° Que les sels de soude peuvent être introduits dans le torrent circulatoire sans produire d'accidents et que des doses très-fortes de ces sels n'amènent pas la mort;

2° Que les sels de potasse injectés de sang sont éminemment toxiques et que des doses très-faibles suffisent pour amener la mort foudroyante;

3° Que la mort n'a pas lieu, dans ce cas, par asphyxie, puisqu'à l'autopsie les poumons et le cœur se trouvent à l'état normal;

4° Que, contrairement à ce qu'auraient pu faire prévoir les analogies si complètes du potassium, et du rubidium, ce dernier métal est tout à fait dépourvu de propriétés toxiques et ses sels peuvent être impunément introduits dans le torrent circulatoire sans amener aucun des accidents produits par l'injection des sels de potassium.

Le fait le plus digne de remarque auquel m'a conduit cette étude est sans contredit l'action éminemment toxique des sels de potassium. Les expériences précédentes prouvent que la quantité de ces sels en dissolution dans le sang ne peut excéder une certaine limite, la présence de très-faibles quantités d'une combinaison de ce métal amenant immédiatement la mort. Sans prétendre expliquer ce fait intéressant, je rappellerai le beau travail de M. Schmidt de Dorpat, sur les variations du sang dans les affections typhiques et dans le choléra. On sait qu'à l'état normal les globules sanguins sont très-riches en potassium, tandis que le sérum, qui contient beaucoup de chlorure de sodium, est presque entièrement dépourvu de sels de potasse. M. Schmidt a montré par des analyses très-nombreuses que, chez les individus atteints du choléra, le sérum

du sang s'enrichit notablement en potasse, aux dépens des globules. L'altération si profonde du sang dans le choléra serait-elle due à l'excès de potasse qu'il renferme? C'est là ce qu'on n'oserait affirmer sans de nouvelles recherches, mais ce rapprochement de l'action toxique du potassium et de la présence d'un excès de potasse dans le sang, sous l'influence de maladies généralement mortelles, me paraît digne d'être noté.

MM. Bouchardat et Stuart Cooper ont constaté, dans le travail dont j'ai parlé plus haut, que chez les animaux morts à la suite d'injections de sels de potassium dans les veines, le cœur et les gros vaisseaux étaient remplis de caillots. Nous n'avons jamais rien rencontré de pareil, M. Claude Bernard et moi, à l'autopsie des lapins et des chiens qui ont succombé (exp. 2, 5, 6 et 8) à la suite d'injections, dans la veine jugulaire, de chlorure de potassium, de carbonate et d'azotate de potasse. Nous avons toujours trouvé le sang parfaitement liquide dans le cœur et dans les vaisseaux; le cœur gauche était rempli de sang rouge liquide et le cœur droit de sang noir, ce qui démontre que les animaux n'ont pas succombé par asphyxie.

Il y a une autre conséquence qui découle immédiatement des expériences précédentes, à savoir que, au moins en ce qui concerne le rubidium et le potassium, l'action physiologique d'un corps n'est pas intimement liée à ses propriétés chimiques : on sait combien sont grandes les analogies de ces deux métaux; leur isomorphisme parfait, on pourrait presque dire l'identité de leurs caractères, aurait pu faire penser que l'un d'eux étant toxique l'autre devait l'être également. On a vu qu'il n'en est rien. La nature chimique d'un corps ne peut donc rien faire préjuger d'absolu sur ses propriétés physiologiques, car si le rubidium devait exercer sur l'économie une action comparable à celle d'un

des métaux alcalins déjà connus, tout s'accorderait *a priori* à faire admettre que son action devait être analogue à celle du potassium; l'expérience a prouvé que c'est au contraire au sodium qu'il ressemble par sa complète innocuité. Cela montre une fois de plus avec quelle réserve il faut conclure des faits qu'on observe dans le laboratoire à ceux que présentent les êtres vivants.

Action physiologique du thallium comparée à celle du plomb.

Le 13 février 1863, j'ai administré respectivement à deux chiens vigoureux 1 gramme de sulfate de thallium et 1 gramme et demi d'acétate neutre de plomb, chacun dissous séparément dans 40 grammes d'eau distillée. Ces dissolutions ont été portées directement dans l'estomac à l'aide d'une sonde œsophagienne. L'animal auquel on avait donné le sulfate de thallium vomit un quart d'heure après l'ingestion de ce sel. Malgré cela il paraît souffrant; le lendemain et jours suivants, jusqu'au 18, il refuse toute nourriture, il meurt le 18 février, c'est-à-dire cinq jours après l'ingestion du poison, après avoir manifesté tous les accidents qui accompagnent l'intoxication saturnine.

Le chien qui avait ingéré 1^{gr},5 d'acétate de plomb vomit une demi-heure après l'ingestion. Il paraît moins abattu que le précédent; dès le lendemain, il mange comme à l'ordinaire, et, à partir de ce moment, il n'y paraît plus. Les sels de thallium paraissent donc doués de propriétés toxiques beaucoup plus énergiques que les sels de plomb.

Ces expériences, comme les précédentes, ont été

faites dans le laboratoire de M. Claude Bernard, dont le concours m'a été des plus précieux.

Maintenant qu'il est démontré que les sels de rubidium peuvent être introduits dans l'organisme sans amener aucun accident, reste à examiner expérimentalement si la thérapeutique ne pourra pas tirer quelque avantage de l'emploi du nouveau corps comme médicament. C'est là une question qui n'est pas sans intérêt et sur laquelle les praticiens peuvent seuls se prononcer.

TABLE DES MATIÈRES.

Pages.

I. Équivalents, poids atomiques et poids moléculaires.... 1

§ I. *Développement historique des notions équivalent, atome, molécule.* — Proportions définies, équivalents ..... »
Lois de Gay-Lussac. Distinction entre les atomes et les équivalents.............................. 14
Poids atomiques et notation de Berzelius.......... 18
Lois des chaleurs spécifiques.................... 24
Isomorphisme.................................... 25
Notation en équivalents.......................... 27
Poids atomiques et notation de Gerhardt.......... 31

§ II. *Nouveau système de poids atomiques*................ 39
Table des nouveaux poids atomiques................ 43
Ces poids atomiques s'accordent avec { la loi de Dulong et Petit....... 45
la loi de l'isomorphisme....... 53
les données que fournissent les densités de vapeur.......... 59 }
Tableau des densités de vapeur.................... »
Discussion de la loi d'Ampère..................... 74

II. Théorie des types et atomicité...................... 85

§ I. *Théorie des types*................................ »
Types condensés.................................. 95
Types mixtes..................................... 99

§ II. *Appréciation de la théorie des types*.............. 100

§ III. *Atomicité des radicaux composés*................. 119

§ IV. *Atomicité des éléments*.......................... 132
Mesure de l'atomicité............................ 155

Pages.

III. Alliance de la chimie minérale et de la chimie organique.. 166

§ i. *L'atomicité comme moyen de classification*............ 166

§ ii. *Oxydes, hydrates et sels minéraux et organiques*..... 170

§ iii. *Combinaisons à radicaux multiples*................. 177

§ iv. *Chlorures, bromures, etc., minéraux et organiques*... 192

§ v. *Azotures minéraux et organiques*................... 206

Conclusion.. 217

Leçon sur le thallium, professée le 30 janvier, devant la Société chimique de Paris, sous la présidence de M. Dumas, par M. A. Lamy, professeur de physique à la Faculté des sciences de Lille......................... 223

Leçon sur le rubidium et le coesium, professée le 20 février 1863, devant la Société chimique, par M. Louis Grandeau, vice-secrétaire de la Société............. 253